

# Транспорт носителей заряда в проводящих полимерах на металлической стороне перехода металл–диэлектрик (Обзор)

© А.Н. Алешин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: aleshin@transport.ioffe.ru

(Поступил в Редакцию 30 марта 2010 г.)

В окончательной редакции 28 апреля 2010 г.)

Рассмотрены успехи в области синтеза пленок проводящих полимеров, а также результаты экспериментальных исследований механизма транспорта носителей заряда в сильно легированных проводящих полимерных пленках на металлической стороне перехода металл–диэлектрик. Исследованные образцы относятся к последнему поколению проводящих полимеров с малой степенью структурной разупорядоченности, что позволяет легировать их до высокопроводящего состояния, отличающегося повышенной стабильностью. В таких полимерах, наряду с изучением морфологии, структуры и режимов легирования, детально исследовался механизм низкотемпературного транспорта. Приведены результаты исследований транспорта при низких температурах ( $T < 1$  К) и предложена феноменологическая модель переноса носителей заряда в таких системах. Исследованные полимеры широко применяются в качестве инжектирующих и аккумулирующих слоев в органических светодиодах и солнечных элементах.

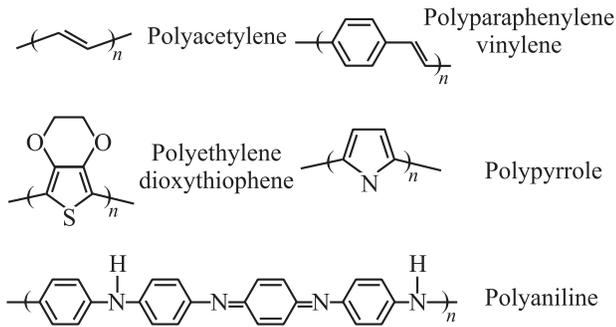
Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН № 7, направление „Фундаментальные принципы создания и исследования новых веществ и материалов для молекулярной электроники и спинтроники“.

## Содержание

1. Введение
2. Легированные полимеры последнего поколения — синтетические металлы
3. Металлическая температурная зависимость проводимости в сильно легированных полимерах; влияние кулоновского электрон-электронного взаимодействия
4. Особенности низкотемпературной проводимости и магнитосопротивления в квазидвумерных слоях сильно легированных полимеров
5. Модель переноса носителей заряда в сильно легированных полимерах при низких температурах
  - 5.1. Аномальные низкотемпературные транспортные свойства сильно легированных сопряженных полимеров: экспериментальные результаты
  - 5.2. Характерные особенности низкотемпературного транспорта в сильно легированных полимерах: модель, учитывающая стекольные свойства полимеров
6. Эффект насыщения времени сбоя фазы и особенности низкотемпературного транспорта в сильно легированных квазидвумерных сопряженных полимерах
  - 6.1. Эффект насыщения времени сбоя фазы в сильно легированных сопряженных полимерах при температуре ниже 1 К: экспериментальные результаты
  - 6.2. Микроскопическая модель эффекта насыщения на основе двухуровневых систем
7. Транспорт в квазидвумерных металлических полимерах в сильных магнитных полях
  - 7.1. Линейная зависимость магнитосопротивления от магнитного поля при низких температурах
  - 7.2. Модель линейного магнитосопротивления на основе определяющей роли наноконтактов между нанотрубами полимера
8. Заключение

## 1. Введение

Полимерные материалы традиционно рассматривались как диэлектрики вплоть до открытия в 1977 г. эффекта значительного (более чем на 12 порядков) увеличения проводимости в легированном полиацетилене [1,2]. В ранних работах, посвященных исследованию механизмов транспорта носителей заряда в легированных полимерах, основное внимание было сосредоточено на механизме прыжковой проводимости и сопутствующих ей явлениях [3,4], так как в первой генерации проводящих полимерных материалов степень структурной разупорядоченности была очень высокой, что не позволяло наблюдать в них особенности транспорта, характерные для металлов. Достигнутый в последние годы значительный прогресс в синтезе, улучшении структуры и снижении степени беспорядка при синтезе и легировании позволил существенно продвинуться вперед в исследовании механизмов транспорта носителей заряда в легированных проводящих полимерах, в том числе и находящихся на металлической стороне перехода металл–диэлектрик (ПМД) (так называемых синтетических металлах) [5,6]. Объектами этих исследований являлись пленки легированных различными способами сопряженных полимеров, таких как полиацетилен (ПА), полианилин (ПАН), полипиррол (ПП), полипарафениленвинилен (ПФВ), поли(3,4-этилендиокситиофен) (ПЕДОТ), полиимид (ПМ) (рис. 1). В легированных полимерах последнего поколения активно исследуется влияние степени разупорядоченности и морфологии на электриче-



**Рис. 1.** Химическая структура наиболее известных сопряженных полимеров.

ские и оптические свойства. Важным, но недостаточно изученным оставался вопрос о влиянии эффектов электрон-электронного взаимодействия (ЭЭВ) и слабой локализации (СЛ) на низкотемпературную проводимость (НТП) и магнитопроводимость (МП) таких систем. Отсутствовало понимание механизма транспорта в таких системах при температурах ниже 1 К, где влияние наноконтактов между фибриллами и влияние низкоэнергетических колебаний становятся определяющими факторами. Актуальность исследований в этой области была подтверждена присуждением в 2000 г. Нобелевской премии первооткрывателям эффекта легирования полимеров МакДиармиду, Хигеру и Ширакаве.

## 2. Легированные полимеры последнего поколения — синтетические металлы

В проводящих полимерах первого поколения электрическая проводимость при комнатной температуре  $\sigma_{300\text{K}}$  была ограничена значениями  $\sim 10^2 - 10^3 \text{ S/cm}$ . В частности, проводимость легированных пленок ПА составляла  $\sim 10^3 \text{ S/cm}$ , а ППИ и политиофена  $\sim 10^2 \text{ S/cm}$  [3,4], что свидетельствовало о значительном структурном беспорядке, характерном для этих материалов. Температурная зависимость проводимости  $\sigma(T)$  для этих полимеров была экспоненциальной, а температурный коэффициент сопротивления (ТКС) — отрицательным во всем интервале температур, что характерно для транспорта в системах, находящихся на диэлектрической стороне ПМД. В целом, в полимерах первого поколения (за исключением легированного иодом ПА [7]) не наблюдалось конечных значений проводимости при  $T \rightarrow 0$ . Несмотря на квазилинейную температурную зависимость термоэдс [7], характерную для большинства этих полимеров, температурная зависимость магнитной восприимчивости указывала на присутствие аномально большой Кюри-составляющей [8]. Таким образом, в полимерах первого поколения присутствие сильного разупорядочения подавляло собственное металлическое поведение, а наблю-

даемые особенности транспорта были типичными для неоднородных проводящих систем, проводимость которых описывается прыжковым механизмом [3,4]. Однако, согласно теории, присущая сопряженным полимерам низкоразмерная природа составляющих их молекул в принципе не должна препятствовать металлическому характеру транспорта в таких системах. Проведенные в последние годы исследования структуры, морфологии, механизма легирования, степени разупорядочения и электрических свойств проводящих полимеров последнего поколения показали, что электронная структура таких систем во многом напоминает структуру неупорядоченных металлов [5,6]. Началом таких исследований можно считать работу Наармана с соавторами 1987 г. по синтезу высокопроводящего легированного ПА [9], где впервые была достигнута проводимость порядка  $\sim 10^4 \text{ S/cm}$ , что сравнимо с проводимостью такого металла, как свинец. Улучшение качества синтеза полимеров привело в 1980 г. к увеличению проводимости ПА до  $10^5 \text{ S/cm}$  [10], при этом с ростом  $\sigma_{300\text{K}}$  наблюдалась все более слабая ее температурная зависимость. В 1990 г. значения проводимости  $\sim 10^4 \text{ S/cm}$  были достигнуты в сильно легированном и ориентированном ПФВ [11,12]. Проведение процессов полимеризации при низкой температуре с последующим механическим ориентированием позволило получить пленки ППИ:  $\text{PF}_6$  с проводимостью при комнатной температуре  $\sigma_{300\text{K}} \sim 10^3 \text{ S/cm}$  [13]. В этих образцах был обнаружен положительный ТКС (впервые для проводящих полимеров) при температурах ниже 20 К. Наконец, дальнейшее совершенствование условий синтеза ПАН привело в 1991 г. к увеличению  $\sigma_{300\text{K}}$  в легированном ПАН до 300–400 S/cm [14]. Полученные образцы демонстрировали значительно более слабую зависимость  $\sigma(T)$  по сравнению с предыдущим поколением ПАН [15]. Более того, впервые в легированном проводящем полимере (ПАН, легированный сульфокамфарной кислотой — СКК) был обнаружен положительный ТКС в температурном интервале 160–300 К [15]. В 1992 г. прогресс в синтезе полиалкилтиофенов также привел к созданию таких материалов с проводимостью, достигающей до  $10^3 \text{ S/cm}$  [16].

Следует отметить, что в неупорядоченных металлических системах, к которым относятся сильно легированные полимеры, степень разупорядоченности существенно влияет на  $\sigma(T)$  при низких температурах [17,18]. Как правило, ПМД в неорганических полупроводниках происходит при концентрации носителей порядка  $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  [17]. Важным параметром, характеризующим беспорядок в таких системах, как индуцированный беспорядком ПМД, является произведение волнового вектора Ферми ( $k_F$ ) и средней длины свободного пробега ( $\lambda$ ), при этом для  $k_F \lambda \sim 1$ ,  $\sigma \sim \sigma_{\text{min}}$ . Как отмечено ранее, в последние годы были синтезированы проводящие полимеры с проводимостью на металлической стороне ПМД с  $k_F \lambda \geq 1$  и  $\sigma \geq \sigma_{\text{min}}$ . В этом случае время жизни электронных состояний

меньше, чем энергия Ферми ( $\varepsilon_F \tau < \hbar$ ), в связи с чем для описания транспорта в таких системах стало возможным использование зонной модели [17,19]. Согласно классической теории, система в металлическом состоянии должна иметь положительный ТКС и  $k_F \lambda > 1$ , где  $k_F \lambda = [\hbar(3\pi^2)^{2/3}]/(e^2 \rho n^{1/3})$ ,  $\rho$  — удельное сопротивление,  $n$  — концентрация носителей заряда [17]. Другим критерием, указывающим на то, что система находится в металлическом состоянии, является существование конечной проводимости при температуре, стремящейся к нулю ( $T \rightarrow 0$  К). Это обстоятельство свидетельствует о существовании конечной плотности состояний на уровне Ферми. Если для классических металлов характерен положительный ТКС, то теория неупорядоченных металлов допускает существование слабого отрицательного ТКС. При этом проводимость на металлической стороне ПМД при низких температурах описывается законом [18,20]

$$\sigma(T) = \sigma_0 + mT^{1/2} + BT^{p/2}, \quad (1)$$

где второе слагаемое определяется влиянием ЭЭВ, а третье — поправками к  $\sigma_0$ , обусловленными эффектами СЛ. Величина  $q$  определяется температурной зависимостью частоты рассеяния  $\tau^{-1} \sim T^q$  при преобладающем механизме сбоя фазы волновой функции. Согласно этой теории, в неупорядоченных металлах эффекты, связанные с влиянием ЭЭВ, оказывают влияние на транспорт при низких температурах, тогда как эффекты СЛ доминируют при более высоких температурах. В строгом одномерном (1D) приближении все волновые функции при наличии беспорядка локализованы. Однако межцепочечные переходы электронов подавляют это стремление к строгой локализации. Для конкретного уровня беспорядка сила межцепочечного взаимодействия, необходимая для подавления локализации, зависит от длины когерентности  $L_C$  вдоль квази-1D-цепи; электрон должен перескочить на ближайшую цепь до того, как произойдет резонансное обратное рассеяние, ведущее к локализации в 1D-системе. Несмотря на то что проводящие полимеры справедливо относят к квази-1D-электронным системам, межцепочечное взаимодействие может играть существенную роль, что приводит к формированию 3D-металла [19,21]. В отсутствии макроскопической ориентации свойства проводящих полимеров изотропны, несмотря на сильную анизотропию электронной структуры на микроскопическом уровне. В ориентированном состоянии такой материал может обладать свойствами анизотропного 3D-металла. В связи с тем что степень разупорядочения ведет к качественно различным механизмам транспорта в однородной и неоднородной системе, важно ввести критерий, определяющий эти два состояния. Таким критическим параметром является соотношение между радиусом локализации  $a_l$  и структурной длиной когерентности системы  $L_C$ , которая характеризует размер кристаллических областей и, таким образом, масштаб неоднородности. В частности,

если  $a_l > L_C$ , то система может рассматриваться как однородная. С другой стороны, при наличии крупномасштабных неоднородностей, таких как проводящие гранулы в гранулированных металлах, где  $a_l < L_C$ , неупорядоченная система рассматривается как неоднородная. В отличие от неорганических полупроводников в проводящих полимерах критическая концентрация допанта при ПМД, как правило, неизвестна. Поэтому важным универсальным параметром исследуемой системы является отношение удельных сопротивлений при 300 и 1.4 К:  $\rho_r = \rho_{1.4\text{К}}/\rho_{300\text{К}}$ , которое напрямую зависит от качества синтеза и допирования образцов. Характер ПМД даже в сильно легированных проводящих полимерах определяется степенью их разупорядоченности вследствие того, что они являются частично кристаллическими и частично аморфными системами.

Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию механизма переноса носителей заряда в проводящих полимерах, детали этого механизма остаются предметом теоретического и экспериментального изучения до настоящего времени. Основными являются следующие вопросы.

1) Существуют ли принципиальные различия между микроскопическими (определяемыми квази-1D-природой полимера) и макроскопическими (определяемыми 3D-структурой полимера) транспортными свойствами полимеров?

2) Различаются ли транспортные свойства в кристаллических (однородных) и аморфных (неоднородных) областях полимерной системы?

3) Каковы пространственные масштабы, в пределах которых применима та или иная модель транспорта?

Ответы на эти вопросы могут быть найдены при исследовании характера НТП и МП таких систем вблизи ПМД.

### 3. Металлическая температурная зависимость проводимости в сильно легированных полимерах; влияние кулоновского электрон-электронного взаимодействия

Как отмечено в разделе 2, структурный беспорядок играет существенную роль в ограничении металлического транспорта, поэтому только недавно положительный ТКС был найден в сильно легированных сопряженных полимерах, таких как: ПА:FeCl<sub>3</sub> в диапазоне температур 220–300 К [22,23], ПАН–СКК — вплоть до 160 К [24,25]. В ряде полимеров наблюдался переход от отрицательного ТКС (при высоких температурах) к положительному ТКС при температуре ниже 20 К: ПП:PF<sub>6</sub> [5,26,27], ПФВ:AsF<sub>6</sub> [28], ПФВ:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [29], ПА:К [30], облученного ионами ПАН [31] и ПМТ:PF<sub>6</sub> [32]. Природа перехода к положи-

тельному ТКС при низкой температуре в сильно легированных полимерах до конца не была выяснена. Ответ на этот вопрос был получен в результате интенсивных исследований НТП и МП различных полимеров, легированных до металлического состояния. Важным шагом в этом направлении явились исследования НТП пленок нового перспективного для органической электроники сопряженного полимера — ПЕДОТ [33,34], легированных  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$ , и  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (ПЕДОТ: $\text{PF}_6$ : $\text{BF}_4$ : $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ) до значений проводимости  $\sim 200$ – $300$  S/cm, характерных для металлического режима ПМД [35–41]. Экспериментальные образцы для этих исследований были синтезированы путем анодного окисления 3,4-этилендиокситиофена в растворе пропилен карбоната. Полимеризация происходила при протекании через ячейку постоянного тока ( $0.01$ – $0.06$  mA/cm<sup>2</sup>) при поддержании постоянной температуры для различных синтезов между  $-10$  и  $-30^\circ\text{C}$ . В качестве электродов электрохимической ячейки использовались углерод и платиновая фольга. Черные блестящие пленки толщиной от  $10$  до  $300$   $\mu\text{m}$  отделяли от электрода, промывали в ацетонитриле и высушивали в вакууме в течение  $72$  h при  $300$  K. Типичная фотография структуры такой пленки ПЕДОТ: $\text{PF}_6$ , полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, представлена на рис. 2 [37]. Измерения НТП и МП проводились на постоянном токе четырехзондовым методом с использованием автоматизированной установки, включающей в себя гелиевый криостат ( $T = 300$ – $1.3$  K) со сверхпроводящим магнитом ( $8$  T). Электрические контакты наносились в планарной геометрии с использованием проводящей углеродной пасты. Температура регистрировалась термометром Cernox<sup>TM</sup> ( $T = 300$ – $1.3$  K). МП измерялась при приложении магнитного поля как вдоль, так и поперек плоскости образцов и направления протекания тока.

Проводимость при комнатной температуре  $\sigma_{291\text{K}}$  пленок ПЕДОТ составляла  $\sim 100$ – $300$  S/cm при легирова-

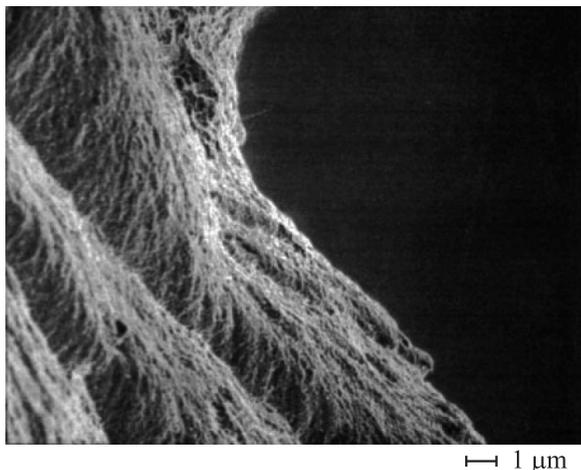


Рис. 2. Изображение пленки ПЕДОТ: $\text{PF}_6$ , полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа [37].

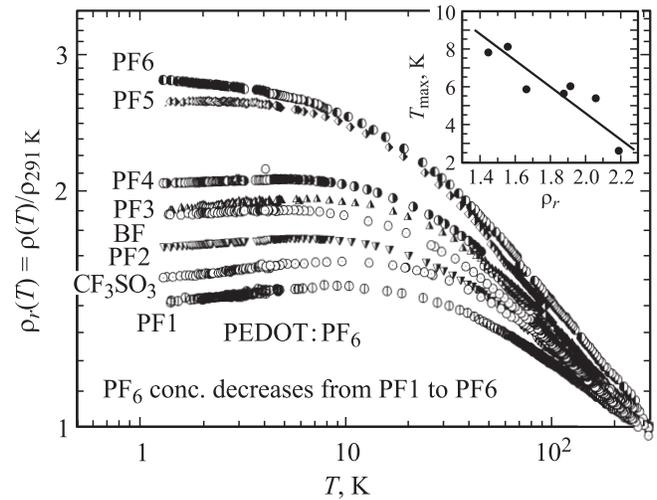


Рис. 3. Зависимость  $\rho_r$  от  $T$  для ПЕДОТ: $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  и  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  [36]. На вставке — зависимость  $T_{\text{max}}$  от  $\rho_r$ .

нии  $\text{PF}_6$  и  $\sim 20$ – $30$  S/cm при легировании  $\text{BF}_4$  и  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ . На рис. 3 показаны температурные зависимости нормированного удельного сопротивления  $\rho_r = \rho(T)/\rho_{291\text{K}}$  для пленок ПЕДОТ, легированных  $\text{PF}_6$ ,  $\text{BF}_4$  и  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  (образцы, легированные разными допантами, обозначены как PF и BF). Как видно из рис. 3, для образцов с  $\rho_r > 2.1$  наблюдается зависимость  $\rho_r(T)$  с отрицательным ТКС во всем температурном интервале  $300$ – $1.3$  K. Однако для наиболее проводящих образцов с  $\rho_r < 2.1$  наблюдается смена знака ТКС с отрицательного (при  $T > 10$  K) на положительный при  $T < 10$  K. Для образцов с  $\rho_r < 2.1$  температура максимума зависимости  $\rho_r(T)$ , наблюдаемого при низких температурах ( $T_{\text{max}}$ ), сдвигается в направлении более высоких значений температуры (от  $2.6$  к  $8.1$  K) при уменьшении  $\rho_r$  (вставка на рис. 3). Положительный ТКС, характерный для металлов, наблюдался только для образцов ПЕДОТ с  $\rho_r < 2.1$  и проводимостью  $\sigma_{291\text{K}} = 130$ – $300$  S/cm при легировании  $\text{PF}_6$  и  $\sim 20$ – $30$  S/cm при легировании  $\text{BF}_4$  и  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ . Аналогичные особенности в  $\rho(T)$  наблюдались при низких температурах в пленках ПП: $\text{PF}_6$  [5,6,26,27] и ПМТ: $\text{PF}_6$  [32]. Параметры исследованных образцов ПЕДОТ на металлической стороне ПМД приведены в табл. 1.

Как видно из рис. 4, при приложении магнитного поля до  $8$  T в образцах ПЕДОТ с  $\rho_r < 2.1$  наблюдается переход от положительного к отрицательному ТКС независимо от направления магнитного поля по отношению к направлению тока через образец. При этом  $\sigma(T)$  легированных пленок ПЕДОТ при  $T < 4.2$  K описывается зависимостью  $\sigma(T) \sim T^{1/2}$  для образцов с положительным и отрицательным ТКС как при приложении магнитного поля, так и в его отсутствие. Наблюдаемое при низкой температуре изотропное поведение  $\sigma(T)$  в металлических пленках ПЕДОТ с  $\rho < 3$  является типичным для сильно легированных проводящих полимеров вблизи

Таблица 1. Характеристики образцов ПЕДОТ вблизи ПМД

Образец	Допант	$\sigma_{290\text{ К}}$ , К	$\rho_r$	$\sigma_0$ , S/cm	$m$	$\sigma_0(H)$ , S/cm	$m_H$	$T_m$ , К
PF1	PF <sub>6</sub>	131	1.45	93.67	-2.90	82.30	1.5	7.8
PF2		230	1.67	141.53	-3.10	118.50	5.77	5.85
PF3		2.05	1.92	110.24	-3.02	85.65	7.03	7.23
PF4		300	2.06	123.30	-1.37	98.52	8.24	5.4
PF5		100	2.64	29.40	0.34	21.15	3.44	
PF6		11	2.78	3.76	0.15	2.58	0.61	
PF7		7	7.53					
PF8		1.5	20					
CF1	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> BF <sub>4</sub>	48	1.56	29.75	-1.11	25.36	0.646	8.1
BF1		20	1.88	11.11	-0.16	8.88	0.71	5.6
BF2		16	2.19	7.31	-0.011	5.40	0.65	2.6
BF3		31	2.5	11.93	0.31	8.57	1.58	
BF4		24	3.73	5.54	0.84	4.32	1.12	
BF5		27	20					

Примечание.  $\rho_r = \rho_{1,4\text{ К}}/\rho_{291\text{ К}}$ ,  $\sigma_0$  и  $\sigma_0(H)$  — значения, полученные аппроксимацией  $\sigma(T) \sim T^{1/2}$  при  $H = 0$  и 8 Т соответственно;  $m$  и  $m_H$  — параметры в (2):  $m = \alpha_d[(4/3) - (3\gamma F_\sigma/2)]$ ,  $m_H = \alpha_d[(4/3) - (\gamma F_\sigma/2)]$  (получен при  $H = 8\text{ Т}$ ).

ПМД [5]. Наблюдаемый положительный ТКС и конечные значения проводимости при  $T \rightarrow 0$  позволили применить теорию 3D-локализации и ЭЭВ, разработанную для неупорядоченных металлов [18,42,43], для описания НТП и проводящих полимеров. Согласно этой модели, проводимость неупорядоченных металлов описывается выражением (1) [18,42,43], при этом в неупорядоченных металлах ЭЭВ оказывает определяющее влияние на транспорт при низкой температуре, тогда как влияние эффектов СЛ существенно при более высокой температуре. Влияние эффектов ЭЭВ на НТП  $\sigma_I(T)$  описывается как [42,43]

$$\sigma_I(T) = \sigma_0 + mT^{1/2}, \quad (2)$$

где

$$m = \alpha_d[(4/3) - (3\gamma F_\sigma/2)], \quad (3)$$

$$\alpha_d = (e^2/\hbar)(3/4\pi^2)(k_B/2\hbar D)^{1/2}, \quad (4)$$

$$F_\sigma = 32[(1 + F/2)^{3/2} - (1 + 3F/4)]/3F. \quad (5)$$

Здесь  $F$  — Хартри-фактор — экранированное взаимодействие, усредненное по поверхности Ферми,  $\alpha_d$  — параметр, зависящий от коэффициента диффузии  $D$ ,  $\gamma F_\sigma$  — параметр взаимодействия, где значение  $\gamma$  зависит от деталей механизма рассеяния. Знак  $m$ , как правило, отрицательный, когда в формуле (3) преобладает вклад от слагаемого Хартри, т.е.  $\gamma F_\sigma > 8/9$ . При приложении магнитного поля, если превышен предел для зеемановского расщепления  $g\mu_B H > k_B T$ , значения  $m$  следуют зависимости [42,43]

$$m_H = \alpha_d[(4/3) - (\gamma F_\sigma/2)]. \quad (6)$$

Значения параметров  $m$ ,  $\alpha_d$ ,  $F_\sigma$  были детально исследованы для легированных полупроводников [42,43] и для проводящих полимеров [5], где было получено хорошее соответствие между теорией и экспериментом.

Как следует из рис. 4,  $\sigma(T)$  при низкой температуре для металлических образцов ПЕДОТ описывается зависимостью  $\sigma(T) \sim T^{1/2}$ , при этом  $\sigma_0$  и  $m$  зависят от величины приложенного магнитного поля. Зависимость  $\sigma_0$  от  $H$ , а также подавление магнитным полем положительного ТКС при низкой температуре коррелируют с предсказаниями теории СЛ и ЭЭВ для неупорядоченных систем на металлической стороне ПМД в случае определяющего влияния ЭЭВ на низкотемпературный транспорт (см. (2)–(6)). Параметры, полученные при анализе зависимостей  $\sigma(T) \sim T^{1/2}$  при  $T < 4.2\text{ К}$ , для всех исследованных образцов ПЕДОТ приведены в табл. 1. Отрицательные значения  $m$  для наиболее металлических образцов с  $\rho_r < 2.1$  и положительный ТКС подразумевают, что в формуле (3)  $\gamma F_\sigma > 8/9$  и слагаемое Хартри преобладает в (3) при  $T < 4.2\text{ К}$ .

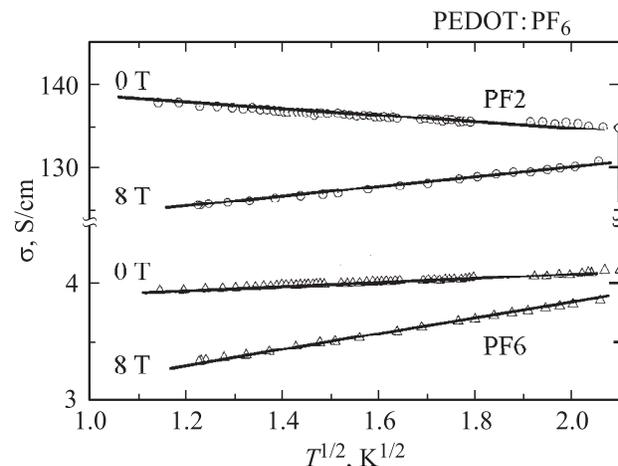
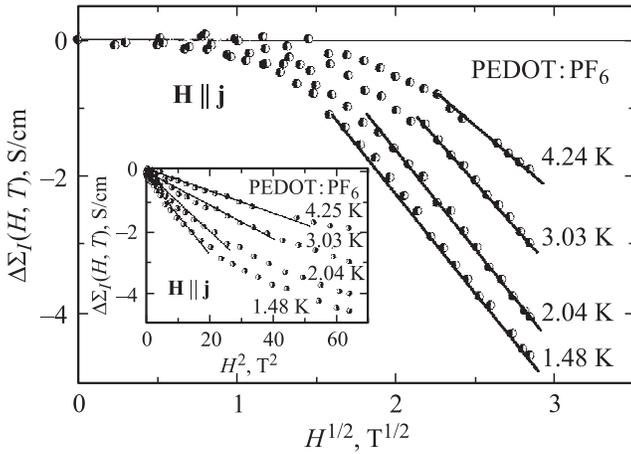


Рис. 4. Зависимость  $\sigma$  от  $T^{1/2}$  для металлических образцов ПЕДОТ: PF<sub>6</sub> — PF<sub>2</sub> ( $\rho_r = 1.67$ ) и PF<sub>6</sub> ( $\rho_r = 2.78$ ) — без поля и в магнитном поле 8 Т.



**Рис. 5.** Зависимость МП от  $H^{1/2}$  и  $H^2$  (на вставке) для металлического образца ПЕДОТ:PF<sub>6</sub> — PF<sub>5</sub> ( $\rho_r = 2.64$ ) — при различных температурах [36]. Магнитное поле приложено параллельно плоскости образца.

Из  $\sigma(T)$  при 0 и 8 Т, по аналогии с методикой, описанной в [5], были оценены значения  $\alpha_d$  и  $\gamma F_\sigma$ . Так как  $\alpha_d = 3/8 (3m_H - m)$  и  $\gamma F_\sigma = (m_H - m)/\alpha_d$ , значения  $\alpha_d$  и  $\gamma F_\sigma$  для образца PF<sub>2</sub> с положительным ТКС составили 7.66 и 1.56 соответственно, тогда как для образца PF<sub>5</sub> с отрицательным ТКС они составили 3.74 и 0.83 соответственно. Аналогичные результаты были получены для образцов ПЕДОТ, легированных VF<sub>4</sub> и CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, при этом значения параметров оказались сравнимы с аналогичными величинами, найденными для легированных кристаллических полупроводников на металлической стороне ПМД [42,43].

Для всех исследованных легированных пленок ПЕДОТ на металлической стороне ПМД наблюдается отрицательная МП (т.е. магнитосопротивление (МС) положительно), при этом МС образцов возрастает при увеличении параметра  $\rho_r$ . На рис. 5 показано, что для пленок ПЕДОТ, легированных PF<sub>6</sub>, как с положительным, так и с отрицательным ТКС МП  $\sim H^2$  и  $\sim H^{1/2}$  в слабых и сильных магнитных полях соответственно при направлении магнитного поля параллельно и перпендикулярно поверхности образца. При этом наклоны зависимостей МП от  $H^{1/2}$  в сильных полях параллельны при различных температурах. Аналогичные результаты получены для всех образцов ПЕДОТ, легированных PF<sub>6</sub>, VF<sub>4</sub> и CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, на металлической стороне ПМД. Наблюдаемая изотропия МП является следствием неупорядоченной структуры полимера и соответствует поведению, предсказанному теорией 3D-локализации и ЭЭВ для неупорядоченных металлов при определяющем вкладе ЭЭВ в проводимость при низкой температуре. Согласно теории, МП определяется поправками к проводимости вследствие эффектов СЛ и ЭЭВ. Эффекты СЛ приводят к положительной МП (при отсутствии сильных спин-орбитальных эффектов), тогда как влияние ЭЭВ приводит только к отрицательной МП. Ввиду

того что в случае сильно легированных пленок ПЕДОТ при  $T = 4.2\text{--}1.4$  К наблюдается только отрицательная МП, а также ввиду того что в исследуемом полимере вклад от спин-орбитального взаимодействия полагается небольшим (легированные полимеры состоят из легких атомов, характеризующихся малым спин-орбитальным взаимодействием), преобладающим вкладом в МП является вклад от ЭЭВ.

Согласно теории Ферми-жидкости, ЭЭВ должно уменьшать проводимость металла при приложении магнитного поля вследствие эффекта зеемановского расщепления зон [24]. При этом вклад от эффектов ЭЭВ в МП при температуре  $T$  и магнитном поле  $H$  можно записать как [18,42,43]

$$\begin{aligned} \Delta\Sigma_I(H, T) &= -\sigma_I(H, T) - \sigma_I(0, T) \\ &= -0.77\alpha_d\gamma F_\sigma T^{1/2} f(h), \end{aligned} \quad (7)$$

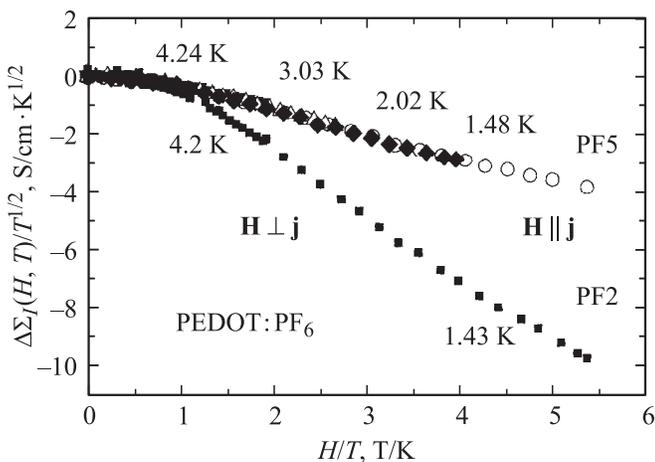
где  $h = g\mu_B H/k_B T$ . В пределах слабых и сильных полей получаем соответственно

$$\begin{aligned} \Delta\Sigma_I(H, T) &= -0.041(g\mu_B/k_B)\alpha_d\gamma F_\sigma T^{-3/2}H^2, \\ g\mu_B H &\ll k_B T, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Delta\Sigma_I(H, T) &= \alpha_d\gamma F_\sigma T^{1/2} - 0.77\alpha_d(g\mu_B/k_B)^{1/2}\gamma F_\sigma H^{1/2}, \\ g\mu_B H &\gg k_B T. \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, согласно теории, в слабых и сильных магнитных полях зависимости  $\Delta\Sigma_I(H, T)$  должны быть пропорциональны  $H^2$  и  $H^{1/2}$  соответственно, что полностью согласуется с поведением МП металлических образцов ПЕДОТ при низких температурах. Как следует из рис. 5, наклон зависимостей  $\Delta\Sigma_I(H, T)$  от  $H^2$  увеличивается при понижении температуры от 4.2 до 1.4 К. В то же время верхний предел поля, до которого выполняется зависимость  $\Delta\Sigma_I(H, T) \sim H^2$ , с уменьшением температуры понижается, что находится в соответствии с температурной зависимостью вклада в МП от поправки, определяемой ЭЭВ. Как показано на рис. 5, МП пленок ПЕДОТ в сильных полях следует зависимости  $H^{1/2}$ . Из наклона зависимости в сильных магнитных полях  $\sim H^{1/2}$  можно согласно (8) и (9) определить значения  $\gamma F_\sigma$  для пленок ПЕДОТ, которые для образцов PF<sub>2</sub> и PF<sub>5</sub> составили 1.18 и 0.86 соответственно, что близко к значениям  $\gamma F_\sigma$ , полученным для тех же образцов из анализа  $\sigma(T)$ . Такое же соответствие между параметрами наблюдается и для пленок ПЕДОТ, легированных VF<sub>4</sub> и CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>. Этот результат подтверждает вывод, что МП металлических пленок ПЕДОТ при низкой температуре определяется влиянием эффектов ЭЭВ.

Другим фактором, указывающим на влияние ЭЭВ, является наблюдаемое в металлических пленках ПЕДОТ скейлинговое поведение МП. Как следует из выражения (7), вклад ЭЭВ в МП следует универсальному скейлинговому закону:  $\Delta\Sigma_I(H, T) = \sigma_I(H, T) - \sigma_I(0, T) \propto T^{1/2} f(H/T)$ , где  $f(H/T)$  — функция, определяемая



**Рис. 6.** Зависимости  $\Delta\sigma(H, T)/T^{1/2}$  от  $H/T$  для пленок ПЕДОТ:PF<sub>6</sub> (образцы PF<sub>2</sub> и PF<sub>5</sub>) при различных температурах [36].

теорией взаимодействия [18,42–44]. На рис. 6 построены зависимости  $\Delta\Sigma_I(H, T)/T^{1/2}$  от  $H/T$  для образцов ПЕДОТ:PF<sub>6</sub> — PF<sub>2</sub> и PF<sub>5</sub> — при различных температурах. Как видно из рис. 6, несмотря на определенные различия в полевых и температурных зависимостях, данные для обоих образцов схлопываются в единую универсальную зависимость для магнитных полей до 8 Т и при  $T \sim 1.3$ –4.2 К. Этот результат согласуется с универсальным скейлинговым поведением, указывающим на преобладающий вклад поправок, обусловленных ЭЭВ. Таким образом, результаты исследований транспорта носителей заряда в пленках ПЕДОТ, легированных до металлического состояния, показывают, что для всех видов допантов НТП и МП определяются доминирующим влиянием поправок, обусловленных ЭЭВ. Этот вывод подтверждается аналогичным характером НТП и в других легированных полимерах на металлической стороне ПМД при  $T > 1$  К [45–48].

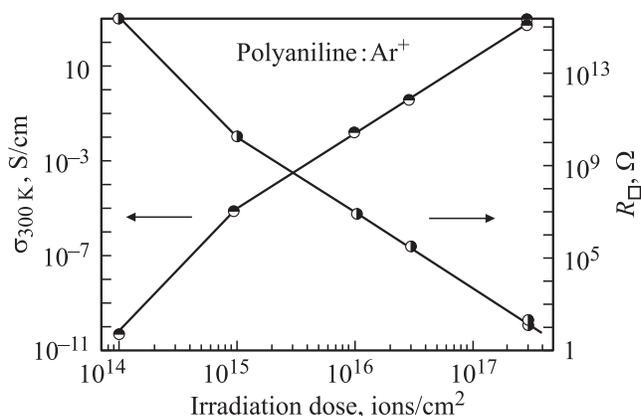
#### 4. Особенности низкотемпературной проводимости и магнитосопротивления в квазидвумерных слоях сильно легированных полимеров

Понижение размерности сильно легированных полимерных пленок приводит к особенностям НТП в таких неупорядоченных системах. В частности, в очень тонких пленках сильно легированных полимеров на металлической стороне ПМД можно ожидать переход к 2D-транспорту. В неупорядоченных системах, толщина  $d$  которых не превышает характерные длины  $L_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$  и  $L_T = (D\hbar/T)^{1/2}$ , проходимые электроном за время релаксации фазы волновой функции —  $\tau_\varphi$  ( $D$  — коэффициент диффузии), эффекты СЛ и ЭЭВ должны приводить к логарифмическому росту сопротивления

при понижении температуры [18,49]. Магнитное поле, перпендикулярное поверхности такой квази-2D-системы, должно приводить к подавлению СЛ и появлению отрицательного МС [20,49–52]. С целью выяснения влияния эффектов СЛ и ЭЭВ на транспорт в такой системе были проведены исследования НТП и МС тонких пленок ПАН ( $d \sim 1000$  Å), облученных ионами  $\text{Ar}^+$ , на металлической стороне ПМД в диапазоне  $T \sim 300$ –0.6 К и магнитных полей до 3 Т [53,54].

ПАН является одним из наиболее перспективных проводящих сопряженных полимеров из-за высокой стабильности как в исходном, так и в легированном состоянии [5,6]. Пленки ПАН, легированные протонированием в кислотах, характеризуются, как правило, активационным механизмом НТП. Существенный прогресс в этой области был достигнут при легировании ПАН в сульфокамфарной кислоте ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ ) [14], что привело к увеличению проводимости до 400 S/cm и позволило исследовать характер ПМД в такой системе [25]. Другим эффективным методом увеличения проводимости полимеров (в частности, ПАН) является облучение ускоренными ионами [55,56], которое позволило получить модифицированные слои ПАН с проводимостью, на металлической стороне ПМД, достигающей значений 800 S/cm [31]. Было установлено, что эффекты СЛ и ЭЭВ [18,49] оказывают существенное влияние на НТП ионно-облученных полимеров, как сопряженных [31], так и несопряженных [45–48]. Однако ряд особенностей в характере  $\sigma(T)$  и  $\text{MC}(T)$  облученного ионами ПАН на металлической стороне ПМД не нашел своего объяснения в рамках теории СЛ для 3D-неупорядоченных систем.

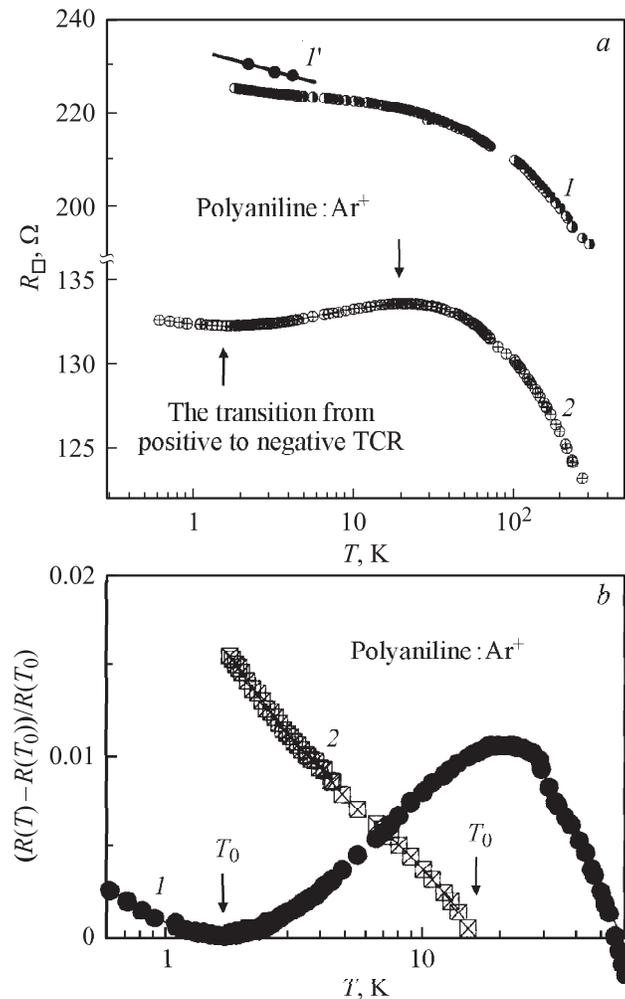
Экспериментальные образцы для этих исследований [53,54] были получены путем облучения пленок ПАН в эмеральдин-окисленном состоянии, полученных химическим окислением анилина в соляной кислоте [6,31]. Свободные пленки ПАН толщиной до 40 μm облучались на установке ИЛУ-4 ионами  $\text{Ar}^+$  с энергией 90 keV и дозами  $10^{15}$ – $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm<sup>2</sup>. Темпера-



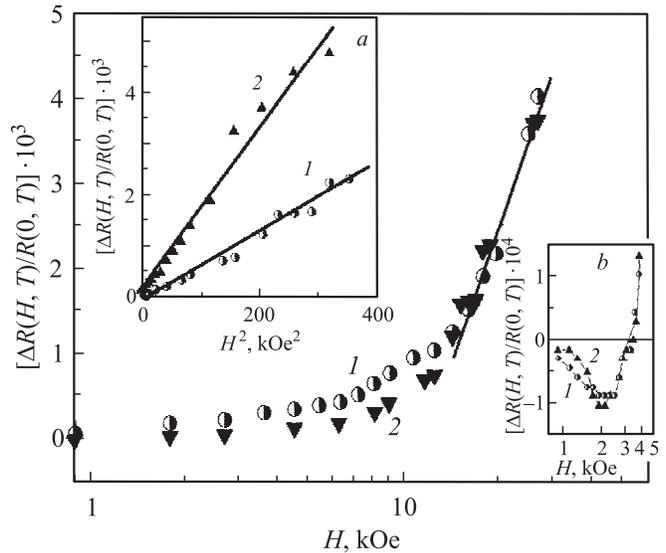
**Рис. 7.** Дозовая зависимость слоевого сопротивления  $R_{\square}$  и проводимости при 300 К  $\sigma_{300\text{K}}$  облученных ионами  $\text{Ar}^+$  пленок ПАН.

тура при облучении поддерживалась ниже 240°C — температуры термодеструкции для ПАН. Толщина и профиль модифицированного слоя оценивались по методике TRIM [57], при указанных параметрах облучения рассчитанная толщина проводящего слоя не превышала 1000 Å. Контакты к образцам выполнялись в планарной геометрии напылением золотых площадок, к которым серебряной пастой крепились серебряные провода. Проводимость измерялась на постоянном токе четырехзондовым методом в диапазоне температур 300–1.9 К в криостате  $^4\text{He}$ , а в диапазоне температур 2.0–0.6 К — в криостате  $^3\text{He}$ . Измерения МС проводились в диапазоне температур 4.2–0.6 К в сверхпроводящем соленоиде с магнитным полем до 2.7 Т, которое прикладывалось как параллельно, так и перпендикулярно поверхности образцов, рассеиваемая мощность на образцах не превышала  $10^{-6}$ – $10^{-7}$  Вт.

На рис. 7 приведены зависимость слоевого сопротивления  $R_{\square}$ , а также рассчитанная на ее основе



**Рис. 8.** *a*) Зависимость  $R_{\square}$  от  $\lg T$  для образцов № 1 (1) и 2 (2) без поля. 1' — зависимость  $R_{\square}$  от  $\lg T$  для образца № 1 при  $H = 2.7$  Т. *b*) Зависимость  $\Delta R(T)/R(T_0)$  от  $T$  для образцов № 1 (1) и 2 (2) металлического ПАН:  $\text{Ar}^+$ .



**Рис. 9.** Зависимость  $\Delta R(H, T)/R(0, T)$  от  $H$  для образца № 1 при 4.2 К в продольном (1) и поперечном (2) магнитных полях. На вставках: *a* —  $\Delta R(H, T)/R(0, T)$  от  $H^2$  для образца № 1 в поперечном поле.  $T, \text{K}$ : 1 — 4.2, 2 — 2.2; *b* — отрицательное МС для образца № 2 в слабом поперечном магнитном поле.  $T, \text{K}$ : 1 — 0.89, 2 — 0.61.

(при  $d = 1000$  Å) зависимость  $\sigma_{300\text{K}}$  от дозы облучения  $\text{Ag}^+$  для исследованных пленок ПАН. Видно, что с ростом дозы облучения  $\sigma_{300\text{K}}$  увеличивается более чем на 12 порядков, достигая при дозе  $3 \cdot 10^7$  ions/cm $^2$  значений 500–800 S/cm. Исследовались две группы образцов ПАН на металлической стороне ПМД, облученных с дозой  $3 \cdot 10^{17}$  ions/cm $^2$ , но при различных температурах подложки: первая группа —  $200 \pm 10^\circ\text{C}$  (образец № 1), вторая группа —  $230 \pm 10^\circ\text{C}$  (образец № 2). Металлический характер образцов подтверждается слабой зависимостью  $R(T)$ , характеризующейся отношением  $R_{1.9\text{K}}/R_{300\text{K}} = 1.08$ – $1.17$  (рис. 8, *a, b*). Как следует из рис. 8, *a, b*, для исследованных образцов величина  $R_{\square}$  монотонно возрастает при понижении температуры от 300 до 20 К по закону  $R(T) \sim T^{-1}$ , при этом существует температура  $T_0$ , ниже которой начинает выполняться закон  $\Delta R(T)/R(T_0) = -\lg T$  (для образца № 1  $T_0 = 15$  К, а для образца № 2  $T_0 = 1.6$  К). Для наиболее сильно облученного образца № 2 при  $T = 20$  К наблюдается особенность в  $R(T)$ , приводящая к смене знака ТКС с отрицательного, характерного для „грязных“ металлов, на положительный, характерный для нормальных металлов. Однако при понижении температуры до  $T \sim 1.6$  К происходит обратная инверсия знака ТКС.

Исследования МС как в продольном  $H_{\parallel}$ , так и в поперечном  $H_{\perp}$  магнитном поле показали, что для всех образцов при  $T > 1$  К наблюдается положительное МС (ПМС) (рис. 9), при этом в слабых полях, когда  $g\mu_{\text{B}}H < k_{\text{B}}T$ , величина  $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim H^2$ , а в сильных полях — при  $g\mu_{\text{B}}H > k_{\text{B}}T$   $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim \lg H$ . Как видно из рис. 9, при  $T \leq 4.2$  К в слабых магнитных

полях наблюдается небольшая анизотропия ПМС, что связано с влиянием отрицательного МС (ОМС), обусловленного локализационным вкладом. Действительно, при более низких температурах ( $T < 1$  К) в слабых поперечных магнитных полях для образца № 2 обнаружено ОМС, возрастающее с понижением температуры при  $H < 0.2$  Т как  $\Delta R(H, T)/R(0, T) = -H^2$  (рис. 9). Как видно из рис. 9, зависимость  $\Delta R(T)/R(T_0) \sim -\lg T$  выполняется и в магнитном поле 27 кОе, однако наклон ее возрастает.

Наблюдаемая в облученном ионами ПАН при  $T > 20$  К зависимость  $R(T) \sim T^{-1}$  указывает на то, что исследованные образцы находятся непосредственно вблизи точки ПМД, где, согласно теории для 3D-неупорядоченных систем [49], должна наблюдаться степенная зависимость  $R(T)$ . Переход к зависимости  $\Delta R(T)/R(T_0) = -\lg T$  для образца № 1 при  $T < 15$  К и образца № 2 при  $T < 1.6$  К (после двойной смены знака ТКС) может быть связан с переходом к квази-2D-характеру проводимости в системе. Как было отмечено ранее, несмотря на то что облученные ионами пленки ПАН не могут быть отнесены к 2D-системам, так как глубина проводящего слоя  $d \sim 1000$  Å превышает длину  $L_\varphi = (D\tau_\varphi)^{1/2}$ , характер НТП, как следует из рис. 9, согласуется с теорией для 2D-систем при совместном проявлении эффектов СЛ и ЭЭВ. Эта теория приводит к зависимости [20,49–52]

$$\Delta R(T)/R(T_0) = -(e^2/2\pi^2\hbar)R_\square(\alpha\rho + \gamma)\ln(T/T_0), \quad (10)$$

где  $\Delta R(T) = R(T_0)$  и  $R_\square$  — слоевое сопротивление пленки при температуре  $T_0$ ,  $\alpha$ ,  $\rho$ ,  $\gamma$  — численные параметры, отражающие вклады эффектов СЛ ( $\alpha\rho$ ) и ЭЭВ ( $\gamma$ ). Температурная зависимость частоты сбоя фазы волновой функции  $\tau^{-1}\varphi \sim T^p$ , определяет значения  $p$  и зависит от преобладающего механизма рассеяния, размерности системы  $d$  и степени разупорядочения. Так, в случае электрон-электронного рассеяния  $p = d/2$  для „грязных“ металлов и  $p = 2$  для нормальных металлов независимо от размерности системы [49,58]; в случае электрон-фононного рассеяния значения  $p$  меняются от 2 до 4 [49,52]. Величина  $\alpha$  определяется временами неупругого рассеяния  $\tau_i$ , рассеяния на парамагнитных примесях  $\tau_S$ , спин-орбитального рассеяния  $\tau_{SO}$  ( $\tau_S$  и  $\tau_{SO}$  не зависят от температуры) и, в частности, при  $\tau_i \ll \tau_S; \tau_{SO}$ ,  $\alpha = 1$ . Значения  $\gamma$  в случае слабого экранирования близки к единице [50]. Для образцов № 1 и 2 коэффициенты  $(\alpha\rho + \gamma)$  в (10) составили 2.54 и 2.073 соответственно. В случае слабого экранирования и при  $\tau_i \ll \tau_S; \tau_{SO}$  получено  $p = 1.54$  и 1.073 — значения, близкие к единице, что характерно для электрон-электронного рассеяния в 2D-системе.

Теория СЛ для 2D-систем [51] предсказывает, что магнитное поле  $H$ , приложенное перпендикулярно плоскости 2D-системы, подавляет эффект СЛ и приводит к ОМС [51,52], тогда как продольное магнитное поле не влияет на поправку, связанную с СЛ. При этом

соотношения между соответствующими временами сбоя фазы  $\tau_k$  определяют характер МС. Так, при сильном спин-орбитальном взаимодействии ( $\tau_{SO} \ll \tau_S; \tau_i$ ) знак МС меняется с отрицательного на положительный. Отметим, что неупорядоченная система, рассматриваемая как 2D в теории СЛ и ЭЭВ, может быть 3D с точки зрения классической теории процессов переноса, в частности характеризоваться трехмерным коэффициентом диффузии. Для таких квази-2D-систем аномальное, характерное для 2D-систем МС должно наблюдаться в магнитных полях, как перпендикулярных, так и параллельных плоскости системы, причем в сильных полях при  $g\mu_B H > k_B T$  должен наблюдаться переход к 3D-случаю, характеризующемуся изотропным МС [59]. Как видно из рис. 9, в облученных ионами пленках ПАН в слабых полях при  $T > 1$  К наблюдается ПМС, возрастающее с понижением температуры, что свидетельствует о сильном спин-орбитальном взаимодействии. Это обстоятельство позволяет пренебречь рассеянием на магнитных примесях. Наблюдавшаяся в слабых полях при  $T = 4.2$  К анизотропия МС связана с подавлением локализационного вклада в поперечном магнитном поле, тогда как ОМС, наблюдаемое при  $T < 1$  К в слабых полях, указывает на то, что в этом диапазоне полей и температур транспорт определяется эффектами СЛ. В случае сильного спин-орбитального взаимодействия теория СЛ предсказывает два предельных случая для МС квази-2D-систем [52]

$$\Delta R(H, T)/R(0, T) = -1/24(e^2/2\pi^2\hbar) \times R_\square(H/H_i)^2 \text{ при } \tau_i \ll \tau_{SO}, \quad (11)$$

$$\Delta R(H, T)/R(0, T) = -1/48(e^2/2\pi^2\hbar) \times R_\square(H/H_i)^2 \text{ при } \tau_i \gg \tau_{SO}, \quad (12)$$

где  $\Delta R(H, T) = R(H, T) - R(0, T)$ ,  $H_i = \hbar/4eD\tau_i$ ,  $D$  — коэффициент диффузии. Это позволяет, используя значения  $D = 1.25 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с для 3D-пленок ПАН [25], оценить времена  $\tau_\varphi$ , которые при  $T = 4.2$  К для образцов № 1 и 2 составили  $4 \cdot 10^{-10}$  и  $5.1 \cdot 10^{-10}$  с соответственно, что совпадает со значением  $\tau_\varphi$ , найденным для химически легированного ПАН [25]. Температурная зависимость  $\tau_\varphi(T)$  при  $T \leq 4.2$  К выходит на насыщение, что, по-видимому, связано с ограничением  $\tau_\varphi$  значением не зависящего от температуры времени спин-орбитального рассеяния  $\tau_{SO}$ . Этот эффект более подробно рассмотрен в разделе 5.

МС, обусловленное ЭЭВ, согласно теории [18], изотропно и положительно

$$\Delta R(H, T)/R(0, T) = \eta e^2/2\pi\hbar R_\square G(g\mu_B H/k_B T), \quad (13)$$

где  $G(g\mu_B H/k_B T) = 0.084(g\mu_B H/k_B T)^2$  для  $g\mu_B H \ll k_B T$  и  $G(g\mu_B H/k_B T) = \ln[(g\mu_B H/k_B T)/1.3]$  для  $g\mu_B H \gg k_B T$ ; константа  $\eta$  характеризует неоднородность системы. Эта поправка существенна только в сильных магнитных полях и должна приводить в предельных

случаях  $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim \lg H$  при  $g\mu_B H > k_B T$  и  $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim H^2$  при  $g\mu_B H < k_B T$ .

Для образцов № 1 и 2 при  $T > 1$  К зависимость  $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim H^2$  наблюдается как в продольном, так и в поперечном магнитном поле. Это обстоятельство указывает на аддитивность вкладов в МС от эффектов СЛ и ЭЭВ, а наблюдаемое в слабых полях ОМС свидетельствует о том, что эти вклады разного знака. При  $g\mu_B H \gg k_B T$  для образцов № 1 и 2 наблюдается зависимость  $\Delta R(H, T)/R(0, T) \sim \lg H$  как в продольном, так и в поперечном магнитном поле, что свидетельствует об определяющей роли ЭЭВ в сильных магнитных полях. Отсутствие анизотропии МС в сильных магнитных полях свидетельствует, на наш взгляд, о 3D-характере транспорта в этой области полей, в то же время небольшая анизотропия МС в слабых полях может быть связана со слабой ориентацией квази-2D-слоев в полимере. Как видно из рис. 8, в магнитном поле 27 кОе сохраняется зависимость  $\Delta R(T)/R(T_0) \sim -\lg T$ , наклон которой возрастает. Такое поведение в сильных полях обусловлено влиянием на  $R(H, T)$  только ЭЭВ. Таким образом, исследованная система, формально являющаяся трехмерной, представляет собой переходный случай, когда ряд особенностей НТП и МС пленок облученного ионами ПАН на металлической стороне ПМД может быть объяснен совместным проявлением эффектов СЛ и ЭЭВ в квази-2D-неупорядоченной системе. При этом характер МС в слабых магнитных полях при низких температурах определяется эффектами СЛ, а в сильных магнитных полях — ЭЭВ, что согласуется с теорией.

## 5. Модель переноса носителей заряда в сильно легированных полимерах при низких температурах

5.1. Аномальные низкотемпературные транспортные свойства сильно легированных сопряженных полимеров: экспериментальные результаты. Как показано в предыдущих разделах, НТП и МП сильно легированных сопряженных полимеров демонстрируют свойства, характерные для неупорядоченных металлов, при этом ПМД описывается в рамках 3D-модели, учитывающей эффекты СЛ и ЭЭВ в неупорядоченных металлах вблизи ПМД [5]. Согласно другому подходу, транспортные свойства полимеров определяются более макроскопическими неоднородностями и ПМД может быть описан в терминах перколяции между металлическими островками [6]. Характерной особенностью металлического состояния является наличие положительного ТКС, который и был обнаружен для целого ряда сильно легированных сопряженных полимеров, таких как ПА [30], ПП [60], ПФВ [28,29] при  $T < 20$  К. На основании анализа характера НТП и МП таких полимеров, проведенного в разделах 3, 4 [31,35–40,53,54], был сделан вывод, что

наблюдаемый при низких температурах переход от отрицательного к положительному ТКС является не только характерной особенностью указанных выше полимеров, но и общим свойством сильно легированных проводящих полимеров на металлической стороне ПМД [35–40].

Однако, как следует из результатов экспериментальных исследований, транспорт в наиболее проводящих металлических полимерных образцах при  $T < 1$  К имеет более сложный характер. В таких металлических полимерах, как ПА, ПП, ПЕДОТ, облученный ионами ПАН, при  $T < 1$  К наблюдается обратный переход в  $\rho(T)$  от положительного к отрицательному ТКС с  $\rho(T) \propto \ln T$ , который сопровождается анизотропией МС, т.е.  $\Delta\rho(H, T)/\rho(0, T)$  начинает сильно зависеть от ориентации магнитного поля — параллельной или перпендикулярной по отношению к плоскости образца [31,38,61–66]. Если с ростом параллельного магнитного поля проводимость слабо уменьшается, то в перпендикулярном магнитном поле проводимость с ростом поля стремительно растет [38]. Величина ОМС существенно выше, чем можно было ожидать в случае влияния вкладов от эффектов СЛ и ЭЭВ на 3D-проводимость при мК температурах. Типичный характер  $\rho(T)$  таких систем показан на рис. 8, *a, b* на примере легированного методом ионной имплантации ПАН [31]. Одним из объяснений такого поведения является проявление квази-2D-характера электронного транспорта в сильно легированных полимерах при  $T < 1$  К вследствие возможного существования анизотропной слоевой структуры [31,38]. Однако ввиду того что пленки ПА, ПП, ПАН и ПЕДОТ формально не могут рассматриваться как 2D-системы, природа возможного квази-2D-транспорта при  $T < 1$  К в сильно легированных металлических полимерах оставалась до конца не выясненной.

Как видно из рис. 8, *a, b*, в зависимости  $\rho(T)$  для металлических полимеров можно выделить три температурные области: при  $T < 1$  К наблюдается отрицательный ТКС и  $\rho(T) \propto \ln T$ , при температурах от  $\sim 1$  К до нескольких десятков К ТКС положителен, а при еще более высоких температурах наблюдается обратный переход к отрицательному ТКС со степенной зависимостью  $\rho(T)$ . Изменения в знаке ТКС при  $T \sim 1$  К, сопровождающиеся изменениями в поведении МС, не могут быть объяснены в рамках классической теории, учитывающей влияние эффектов СЛ и ЭЭВ, так как эта теория не предсказывает переход от отрицательного к положительному ТКС с ростом температуры в области  $T \sim 1$  К. Таким образом, можно ожидать, что это результат влияния некоторого дополнительного фактора. Характер двух низкотемпературных областей  $\rho(T)$  можно было бы объяснить, если предположить, что при  $T < 1$  К картина определяется в основном квантовыми поправками к проводимости (эффекты СЛ), тогда как при более высокой температуре мы имеем дело с классической металлической проводимостью. Эффекты СЛ могли бы объяснить отрицательный ТКС и отрицательное МС, в то время как положительный

ТКС и положительное МС типичны для классического транспорта в металлах. Изотропия МС в „классической“ области могла бы быть объяснена тем фактом, что характеристическим пространственным масштабом для классического МС является средняя длина свободного пробега, величина которой значительно меньше, чем пространственный масштаб, типичный для квантовых интерференционных эффектов. Однако такое объяснение не согласуется с необычно малой температурой перехода ( $\sim 1-2\text{К}$ ), так как, согласно стандартной теории для „грязных“ металлов, переход от режима квантовых поправок к классическому режиму, характеризующемуся подавлением фазовой когерентности неупругих процессов, ожидается при гораздо более высоких температурах.

С учетом этих факторов и того, что стекольные свойства полимерной структуры могут влиять на транспорт при очень низких температурах, анализировались аномальные транспортные свойства высокопроводящих металлических полимеров. Широко известная двухуровневая (ДУ) модель и более общая модель мягких потенциалов использованы для объяснения поведения проводимости при  $T < 1\text{К}$  и в области с положительным ТКС. Показано, что стекольный характер колебательной плотности состояний (характеризующийся резко выраженным сдвигом в низкочастотную область) может объяснить как подавление СЛ при низкой температуре, так и значительный вклад неупругого рассеяния в сопротивление при повышении температуры. Полупроводниковый закон с отрицательным ТКС для  $\sigma(T)$ , наблюдаемый при высокой температуре, связан с макроскопическим беспорядком, приводящим к пространственным неоднородностям в положении края подвижности и, таким образом, к перколяционной проводимости [67,68].

5.2. Характерные особенности низкотемпературного транспорта в сильно легированных полимерах: модель, учитывающая стекольные свойства полимеров. Как показано в разделах 3,4, типичное объяснение НТП в полимерах основано на модели, учитывающей влияние СЛ и ЭЭВ на НТП, которая для 3D-случая дает поправки к проводимости при  $T = 0\text{К}$ , описываемые формулой (1):  $\sigma(T) = \sigma(0) + mT^{1/2} + VT^p/2$ , где второй и третий члены в правой части соответствуют вкладам от ЭЭВ и СЛ [24], а  $p$  определяется преобладающим механизмом сбоя фазы. Важно, что  $B > 0$ , тогда как обычно  $p \geq 1$ . Эта формула может в принципе описать переход от положительного к отрицательному ТКС [61] для образцов, находящихся далеко на металлической стороне ПМД (где  $m < 0$ ). В то же время эта теория не может объяснить наблюдающийся при  $T \sim 1\text{К}$  переход от отрицательного к положительному ТКС, упоминавшийся выше. Этот факт потребовал проверить соответствие положительного ТКС в области промежуточных температур с вкладом от ЭЭВ. С повышением температуры отрицательный ТКС наблюдается в легированных полимерах вплоть до довольно высоких температур. Он

сопровождается значительным (в несколько раз) уменьшением сопротивления образцов, что трудно связать с вкладом от эффекта СЛ. В то же время такой отрицательный ТКС, наблюдающийся до высоких температур, типичен для металлических стекол [69,70]. Эти факты побудили искать другое объяснение поведения НТП в сильно легированных проводящих полимерах, используя тот факт, что эти материалы демонстрируют не только электронное разупорядочение, но и сильный структурный беспорядок. Известно, что структура полимеров при низких температурах демонстрирует свойства, типичные для стекол, поэтому полимерные материалы часто используются как модельные объекты для исследования свойств стекол [71]. Свойства стекол могут быть только усилены в сильно легированных полимерах, где атомы допанта приводят к росту беспорядка, а слабая связь между цепями в сопряженных полимерах ведет к „мягким“ атомным конфигурациям.

Известной особенностью стекол является тот факт, что низкоэнергетические возбуждения в этих материалах значительно отличаются от возбуждений, типичных для кристаллов. В частности, низкотемпературная теплоемкость определяется в основном ДУ-системами (ДУС), относящимися к атомам или к атомным группам, которые движутся в пределах двумных межатомных потенциалов с „мягкими“ барьерами [72–74] (рис. 10). Несмотря на то что в случае „резких“ барьеров состояния, соответствующие каждой яме, разделены, туннелирование сквозь барьер приводит к коллективизации нижних состояний. Эти возбуждения характеризуются постоянной плотностью состояний

$$P(E, r) = P_0 r^{-1} (1 - r)^{-1/2}, \quad (14)$$

где  $r = (\Delta_0/E)$ ,  $E = (\Delta^2 + \Delta_0^2)^{1/2}$  — расщепление между уровнями в ДУС,  $\Delta$  — асимметрия атомного потенциа-

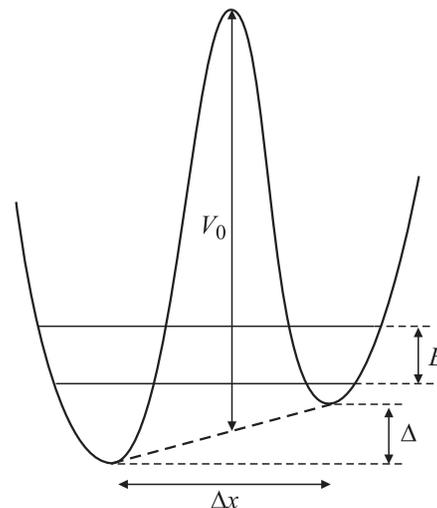


Рис. 10. Сдвоенные потенциальные ямы, приводящие к появлению двухуровневой системы при низких температурах. Показаны два нижних уровня, разделенных энергией  $E$ .

ла (разность потенциалов для двух ДУ-конфигураций),  $\Delta_0$  — туннельный матричный элемент. Как показано в [74], ДУ-модель выполняется только для малых энергий  $E$  вплоть до некоторой характеристической энергии, которая для типичных стекол порядка 1–10 К. Ограничение применимости ДУ-модели связано с тем, что для мягких двоямных потенциалов присутствие верхних уровней в дополнение к двум нижним, формирующим ДУС, становится важным с ростом энергии. При достаточно высоких температурах активация через барьер начинает преобладать над туннелированием. Для описания возбуждений с большими энергиями была предложена модель мягких потенциалов [75], которая предполагает, что мягкие локальные моды с ангармоническими потенциалами

$$V(x) = E[\eta(x/a)^2 + \xi(x/a)^3 + (x/a)^4] \quad (15)$$

существуют в стеклах,  $E$  — энергия атомного масштаба,  $x$  — смещение в терминах обобщенных координат,  $a$  — расстояние порядка внутриаомного пространства,  $\eta$  и  $\xi$  — параметры;  $\eta$  характеризует эффективный модуль упругости, а  $\xi$  — асимметрию потенциала [74]. Как следует из (15), двоямные потенциалы соответствуют отрицательным значениям  $\eta$ , тогда как в случае предельно мягких потенциалов  $\eta \rightarrow 0$ . Как показано в [74], естественный энергетический масштаб для низкоэнергетических возбуждений в стеклах задается энергией  $W \sim 3\text{--}10\text{ К}$  — порядка межуровневого расстояния. Формула (15) с  $\eta = 0$ ,  $\xi = 0$  имеет вид  $W = E\eta_L^2$  при  $\eta_L = (\hbar^2/2Ma^2E)^{1/3}$ , где  $M$  — эффективная масса. Анализ плотности состояний для возбуждений, характеризующихся потенциалом (15), показал, что для межуровневых расстояний  $E$ , меньших, чем  $W$ , в плотности состояний  $P(E)$  преобладают ДУС, тогда как для больших энергий  $P(E)$  имеет в основном дело с другими видами локализованных возбуждений: при  $E < 3W$  — с сильно ангармоническими одноямыми и слабыми двоямными эффективными потенциалами, а для  $E > 3W$  — с квазилокальными гармоническими колебаниями. В последней области можно ожидать  $P \propto E^4$  [74], тогда как в промежуточной области зависимость  $P(E)$  ожидается также достаточно сильной. Возбуждения, соответствующие потенциалам вида (15), локализованы, однако колебательные возбуждения в стеклах включают в себя и делокализованные возбуждения — фононы, хотя известно, что делокализованные возбуждения существуют только в низкоэнергетической области спектра, где их связь с локализованными колебаниями слаба. При высоких частотах сильная связь между возбуждениями разных сортов делает проблему трудной и поэтому остается неясным, существуют ли делокализованные возбуждения в высокоэнергетической части спектра. Однако спектр в любом случае определяется локализованными возбуждениями, и суммарная плотность состояний сдвинута по направлению к меньшим энергиям по сравнению с энергией, характерной для кристаллических

материалов. Таким образом, можно ожидать, что неупругое рассеяние электронов является преобладающим для локализованных возбуждений. В частности, при низкой температуре эффективное время неупругой релаксации контролируется ДУС и может быть оценено как

$$1/\tau(E) \cong \{\hbar^2/mp_F\}/\{|V(E)|^2/\varepsilon_F^2\}P(E)E, \quad (16)$$

где  $V(E)$  — матричный элемент для упругого рассеяния электронов на возбуждениях, а  $P(E)$  задается формулой (14). Для модели ДУС можно записать  $V(E)$  как  $V = \underline{V}(\Delta_0/E)$ ,  $\underline{V}$  — разность потенциалов, преодолеваемая электроном в рамках двух ДУ-конфигураций. Для полимерной системы с относительно малыми значениями  $\varepsilon_F$  можно ожидать  $V \sim \varepsilon_F$ . Подставляя для  $P$  значение  $10^{33} \text{ erg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$  (которое больше, чем  $P$ , в типичных стеклах, но разумное для легированных полимеров), для  $\hbar/p_F$  (характеризующей пространственный масштаб электронной волновой функции) получаем значение порядка  $\sim 10^{-7} \text{ cm}$  для  $E \sim 1 \text{ К}$ ,  $\tau \sim 10^{-10} \text{ s}$ , полагая, что масса электрона равна  $10^{-27} \text{ g}$ , что соответствует экспериментально наблюдаемым значениям. Можно ожидать и большие значения  $t$  для полимеров, поэтому даже завышенная оценка  $\tau$ , которая ведет к меньшим значениям  $P$ , обеспечивает корреляцию с экспериментальными значениями  $\tau$ . Что касается температурной зависимости времени неупругой релаксации, то для ДУ-модели  $\tau^{-1} \propto T$ .

Как отмечено ранее, ДУ-модель эффективна только до энергий порядка  $\sim W$ . При более высоких энергиях имеем дело с другими видами локализованных возбуждений: при  $W < E < 3W$  — с сильно ангармоническими одноямыми и слабыми двоямными эффективными потенциалами, а при  $E > 3W$  — с квазилокальными гармоническими колебаниями. В противоположность ДУ-модели для этих возбуждений зависимость  $P(E)$  ожидается сильной. Можно ожидать большую вероятность неупругих процессов для сильно ангармонических „трехуровневых систем“, связанных с двоямными потенциалами с высотой барьера  $\sim W$  [76], где третий уровень расположен выше барьера вследствие более резко выраженной разницы между различными состояниями в таких системах. Таким образом, с увеличением температуры выше  $W$  неупругое рассеяние электронов на возбуждениях должно сильно возрастать.

Неупругая релаксация электронов воздействует на электронный транспорт двумя путями. Она участвует в частоте фазовой релаксации и, таким образом, в поправках, связанных с СЛ. Здесь можно ожидать, что рассеяние на локализованных возбуждениях с частотой релаксации  $\sim 10^{-10} \text{ s}^{-1}$  при энергиях  $\sim 1 \text{ К}$  преобладает над вкладом электрон-электронного рассеяния. Так как соотношение  $T\tau_{in} \gg \hbar$  выполняется для рассматриваемого механизма, значение времени релаксации фазы совпадает с  $\tau_{in}$ . Следовательно, поправки, обусловленные

эффектом СЛ, могут быть оценены как

$$\Delta R_{wl} \sim -R(\hbar^2/p_F^2 \dot{\alpha} l) \ln(\tau_{in}/\tau) \quad (2D), \quad (17)$$

$$\Delta R_{wl} \sim -R(\hbar^2/p_F^2 l)(\tau/\tau_{in})^{1/2} \quad (3D), \quad (18)$$

где  $\tau$  — время упругой релаксации,  $l$  — длина свободного пробега,  $\dot{\alpha}$  — толщина квази-2D-слоя.

Существует и прямой вклад неупругих процессов в „классическое“ сопротивление: если выполняется правило Маттисена, то для рассматриваемого вклада можно написать  $\Delta R_{cl} \sim R(\tau/\tau_{in})$ . В противоположность низкотемпературному рассеянию на фононах неупругий канал, управляемый локализованными возбуждениями, обеспечивает такой же большой момент релаксации, как и упругий канал, значительно увеличивая неупругий вклад в сопротивление. „Классический“ вклад преобладает над локализационным, если  $d\Delta R_{cl}/dT > d\Delta R_{wl}/dT$ , выполняется при

$$\tau_{in} < \tau(\hbar^2/p_F^2 \dot{\alpha} l) \quad (2D), \quad \tau_{in} < 2\tau\hbar^4/(p_F l)^4 \quad (3D). \quad (19)$$

Изменение знака ТКС для чистых проводящих полимеров происходит при низких температурах, при которых выполняется  $\tau_{in} \gg \tau$ . Учитывая это, можно объяснить поведение  $\sigma(T)$  при  $T < 1$  К влиянием эффекта СЛ, которое подтверждается поведением МС.

Положительный ТКС при температурах выше 1 К связан с преобладанием классического вклада. Для чистых материалов это может иметь место даже при относительно больших  $\tau_{in}$ . Однако при  $T > W$  следует ожидать резкое уменьшение  $\tau_{in}$  и переход в ТКС можно связать и с этим уменьшением. Оценка величины  $W$  порядка 1 К не противоречит значениям  $W$  для типичных стекол; меньшие значения, которые наблюдаются в ряде экспериментов, могут быть связаны с более ярко выраженной фрактальной структурой, большим свободным объемом и соответственно с большей степенью свободы для атомов допанта. Наличие электронной системы в проводящих полимерах не позволяет провести измерения параметров низкоэнергетических возбуждений, таких как плотность состояний, поскольку соответствующие вклады как в теплоемкость, так и в теплопроводность маскируются электронными вкладками. В противоположность многим металлическим стеклам электронные составляющие в полимерах не могут быть выморожены, таким образом, нельзя выйти за качественные аргументы, приведенные выше.

Что касается увеличения  $\sigma$  при  $T > 20-50$  К, то это согласуется с поведением сопротивления в ряде металлических стекол [69,70], где наблюдался отрицательный ТКС. Это поведение связано с энергетической зависимостью проводимости [70]

$$\sigma = \int \sigma_E(-\partial F_0/\partial E)dE, \quad (20)$$

где  $F_0$  — распределение Ферми. Полагая, что  $\sigma_E(E - \varepsilon_F) = \sigma_E(\varepsilon_F) + C(E - \varepsilon_F)^\xi$ ,  $\varepsilon_F$  — энергия Ферми,

и представив  $\partial F_0/\partial E$  как  $\exp(-|E - \varepsilon_F|/T)$ , получаем

$$\Delta\sigma(T) = CT^\xi \Gamma(1 + \xi), \quad (21)$$

где  $\Gamma$  — гамма-функция. Заметим, что амплитуда изменения сопротивления для металлических стекол невелика и не превышает 10% [70]. В то же время уменьшение сопротивления в сильно легированных полимерах, наблюдаемое вплоть до 300 К, гораздо больше и может быть описано как  $R \propto T^{-0.3}$ . Это обстоятельство может быть связано с тем, что для проводящих полимеров край подвижности расположен близко к  $\varepsilon_F$  и поэтому рост  $\sigma_E$  с ростом  $E$  более ярко выражен.

Другое объяснение роста  $\sigma$  при  $T > 20$  К связано с тем фактом, что проводимость в сильно легированных полимерах демонстрирует пространственную неоднородность [38]. Эффекты разупорядочения делают край подвижности пространственно зависимым, поэтому увеличение проводимости может быть связано с возникновением дополнительных проводящих путей при повышении температуры. Анизотропия МС в области действия эффекта СЛ, при  $T < 1$  К, доказывает неоднородный характер распределения тока. Поэтому можно ожидать, что „металлическая“ проводимость при низкой температуре связана с некоторым кластером внутри основного образца. Для остальной части образца уровень химического потенциала  $\mu$  находится ниже, чем уровень края подвижности  $E_m(r)$ ; таким образом, остальная часть образца находится в диэлектрическом состоянии. Ввиду сильного беспорядка можно ожидать широкий пространственный разброс ширины щели между уровнем химического потенциала и краем подвижности, начиная с нулевого значения. Вследствие этого области, где  $E_m(r)$  оказывается ниже уровня химического потенциала  $\mu$ , обладают металлической проводимостью, что подразумевает перколяцию этих областей при низких температурах. Если проводимость внутри металлической области не зависит от  $r$ , то можно ожидать критическое поведение проводимости в зависимости от относительного веса проводящих областей  $x$  как  $\sigma \sin(x - x_c)^\xi$ , где  $x_c$  соответствует пределу перколяции, а величина  $\xi$  равна 2 или 1 для 3D- и 2D-случаев соответственно. Для диэлектрической области проводимость  $\propto \exp[-(E_m - \mu)/T]$ ; при этом области, где  $[E_m(\mathbf{r}) - \mu] \leq T$ , демонстрируют почти металлическую проводимость и должны быть включены в металлический кластер с ростом  $T$ , что обуславливает рост  $x$  с ростом температуры. Обозначив  $F(E_m)$  — функцию распределения для значений  $E_m$ , нормализованных по отношению к пространственной части, получаем рост  $x$  с ростом  $T$

$$\Delta x = \int_{\mu}^{\mu+T} dE_m F(E_m) \sim TF(\mu + T). \quad (22)$$

Таким образом, „полупроводниковое“ поведение проводимости становится заметным, когда  $\Delta x \sim (x_m - x_c)$ , где  $x_m$  — сила металлического кластера при  $T = 0$ , а

при  $\Delta x > (x_m - x_c)$  получаем  $\sigma \propto (TF(\mu + T))^\xi$ . Для экспериментально наблюдаемого поведения  $\rho \propto T^{-0.3}$  ( $\sigma \propto T^{0.3}$ ) получаем  $F \propto (E - \mu)^{-1+0.3/\xi}$ .

Из сопоставления этой модели с экспериментальными данными можно сделать вывод, что противоречие между двумя подходами, используемыми для описания транспорта носителей заряда в проводящих полимерах (переход Андерсона и теория перколяции), может быть в некоторой степени искусственным. Можно предположить, что беспорядок не связан с заданным пространственным масштабом (микроскопическим или макроскопическим), он вообще не имеет конкретного заданного масштаба. Точнее, он существует для любого данного пространственного масштаба (экспоненциальное разномасштабное корреляционное поведение). В частности, „микроскопический“ беспорядок, приводящий к переходу Андерсона, может сопровождаться макроскопическими неоднородностями параметров перехода. Этот фактор может приводить к квази-2D-транспорту при низких температурах. С другой стороны, если край подвижности будет пространственно зависим, то это приводит к формированию металлического кластера областями, где он лежит ниже уровня химического потенциала. Этим объясняется возрастание проводимости, наблюдаемое экспериментально при высоких температурах.

Выявленные ранее противоречия между теоретической картиной, существующей для „грязных“ металлов, и экспериментальным поведением, наблюдаемым в легированных полимерах при низких температурах (эффекты СЛ, характеризующиеся отрицательным ТКС и отрицательным МС, в области  $T < 1$  К, поведение проводимости и МС, характерное для классических металлов при более высокой температуре — вплоть до десятков К), можно объяснить, если принять во внимание некристаллическую структуру полимеров (микроскопический беспорядок). Последнее приводит к появлению мягких колебательных мод с большой плотностью состояний, что ведет к сдвигу колебательной плотности состояний по сравнению с кристаллическими структурами в область низких частот. Одним из свойств этих мод является их сильная ангармоничность, которая намного сильнее, чем в случае низкочастотных фононов в кристаллах. Для этих локализованных возбуждений неупругий канал электронного рассеяния обеспечивает такой же сильный момент релаксации, как и упругий канал. Эффективный момент релаксации и много большие (чем в кристаллах) частоты неупругого рассеяния приводят к переходу от предела СЛ к стандартному неупругому вкладу в сопротивление при  $T \sim 1-3$  К. Сравнение модели мягких потенциалов с экспериментальными данными для стекол (а в нашем случае для легированных металлических полимеров) приводит к выводу, что эта модель успешно описывает экспериментальное поведение в интервале температур от мК до  $\sim 50-70$  К, т.е. до температур, при которых „макроскопический“ беспорядок обуславливает „полупроводниковое“ поведение  $\rho(T)$ . К тако-

му результату приводит суперпозиция транспортных процессов с набором различных энергий активации в полимерном образце.

Таким образом, аномальное температурное поведение проводимости в высокопроводящих полимерах объясняется комбинацией макроскопического и микроскопического структурного беспорядка. В частности, полупроводниковое поведение, наблюдаемое при достаточно высоких температурах, соответствует вкладу проводимости от областей, которые становятся диэлектрическими при  $T \rightarrow 0$ . Немонотонное поведение с минимумом при  $T \sim 1-3$  К является результатом комбинации различных аспектов микроскопического беспорядка. Отрицательный ТКС при низких температурах объясняется эффектом СЛ, который при более высоких температурах подавляется сильным неупругим рассеянием на низкоэнергетических колебательных возбуждениях, характерных для стекольных структур [53,54,67,68,77,78].

## 6. Эффект насыщения времени сбоя фазы и особенности низкотемпературного транспорта в сильно легированных квазиодномерных сопряженных полимерах

Модель транспорта, рассмотренная в разделе 5 [67,68], объясняет ряд особенностей транспорта, а также аномальный характер НТП и МП в сильно легированных ПАН, ПА и других полимерах на металлической стороне ПМД [77,78]. Модель была использована для теоретического объяснения особенностей механизма НТП и МП пленок модельного полимера — ПА, химически легированного  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  и иодом до металлического состояния [79–81], напоминающих поведение МП при низких температурах в неорганических мезоскопических системах. В результате проведенных в последние годы исследований магнитотранспорта в неорганических мезоскопических системах, таких как 1D-GaAs, 1D-Si, 2D-Au, было обнаружено необычное насыщение МС, обусловленное эффектом СЛ при низкой температуре [82]. Эти результаты противоречили теоретическим представлениям, согласно которым все неупругие процессы, вызывающие нарушение когерентности: электрон-фононное взаимодействие (ЭФВ), ЭЭВ и взаимодействие с магнитными примесями — должны быть выморожены при низких температурах, что подразумевает расхождение температурной зависимости времени сбоя фазы волновой функции  $\tau_\phi(T)$ . Для металлических систем учет влияния ЭФВ и ЭЭВ должен приводить к зависимости  $\tau_\phi(T) \sim T^p$ , где  $p$  изменяется в пределах от 0.5 до 3.0 [49]. В частности, в квази-1D-металлических системах электрон-электронные процессы приводят к  $\tau_\phi(T) \sim T^{-2/3}$ . Несмотря на то что во многих экспериментах было подтверждено выполнение

этого закона при относительно высоких температурах, эффект насыщения  $\tau_\varphi(T)$ , обнаруженный при низких температурах в некоторых металлических системах, оставался необъясненным. Первоначально был предложен механизм, связанный с возмущениями в нулевой точке зоны [83], который находился в очевидном противоречии с классической термодинамикой [84,85]. Другие объяснения были основаны на характерных особенностях механизма рассеяния электронов на ДУС. Теория, предложенная Завадовским с соавторами [86], основана на использовании двухканальной модели Кондо, однако слишком низкие температуры Кондо, предсказанные этой моделью, не позволяли применить этот механизм для объяснения реальных экспериментальных данных [87]. В работе [86] были рассмотрены ДУС с малыми энергиями расщепления, но не обсуждались ДУС с остальными энергетическими интервалами, которые в принципе могут приводить к зависящему от температуры вкладу. Возможная роль ДУС в объяснении эффекта насыщения  $\tau_\varphi(T)$  была также рассмотрена в работе [85], основанной на теории  $1/f$ -флуктуаций. Однако объяснение, предложенное в этой публикации, являлось в основном феноменологическим и применимость модели по отношению к микроскопической системе в ней не обсуждалась.

Важно отметить, что имевшиеся в литературе экспериментальные и теоретические результаты по эффекту насыщения  $\tau_\varphi(T)$  наблюдались исключительно на неорганических мезоскопических системах. Однако эффект насыщения  $\tau_\varphi(T)$  может проявляться и в таких металлических системах, как проводящие сопряженные полимеры. Действительно, слабая температурная зависимость МС в слабых магнитных полях (косвенное свидетельство эффекта насыщения  $\tau_\varphi(T)$ ) наблюдалась в таких проводящих полимерах, как сильно легированный ПА [77,88] и ионно-облученный ПАН [53,54]. Температура, при которой наблюдался эффект насыщения МС в сильно легированных полимерах, лежала в пределах от нескольких К до нескольких сотен мК, однако природа механизма транспорта, ответственного за такое поведение, оставалась неясной. Экспериментальные и теоретические исследования эффекта насыщения в  $\tau_\varphi(T)$  при низких температурах были проведены в сопряженном полимере — ПА, легированном  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  и иодом до металлического состояния. Объяснение эффекта насыщения  $\tau_\varphi(T)$  в легированных полимерах предполагает наличие ДУС специального вида, которые могут быть описаны определенной заданной величиной туннельного матричного элемента [79–81].

6.1. Эффект насыщения времени сбоя фазы в сильно легированных сопряженных полимерах при температуре ниже 1 К: экспериментальные результаты. Используемые в экспериментах пленки сопряженного полимера — ПА высокой плотности (Naagmann type) — были синтезированы с помощью метода Ширакавы [89]. Полученные образцы ориентировались путем вытягивания

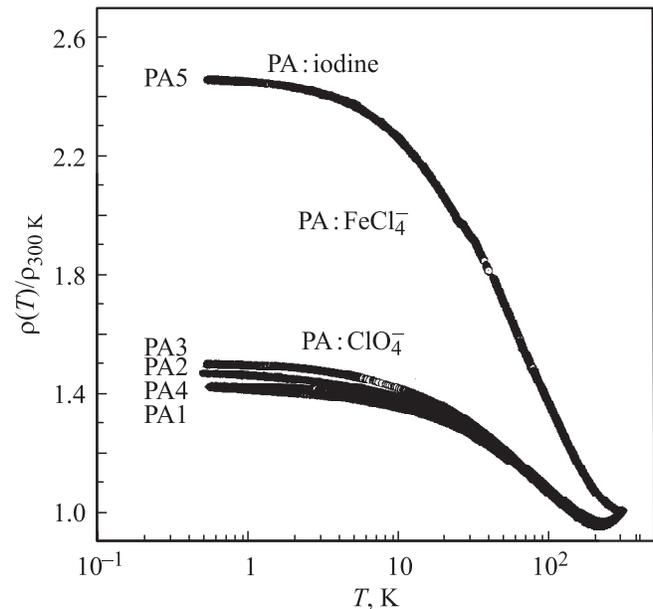
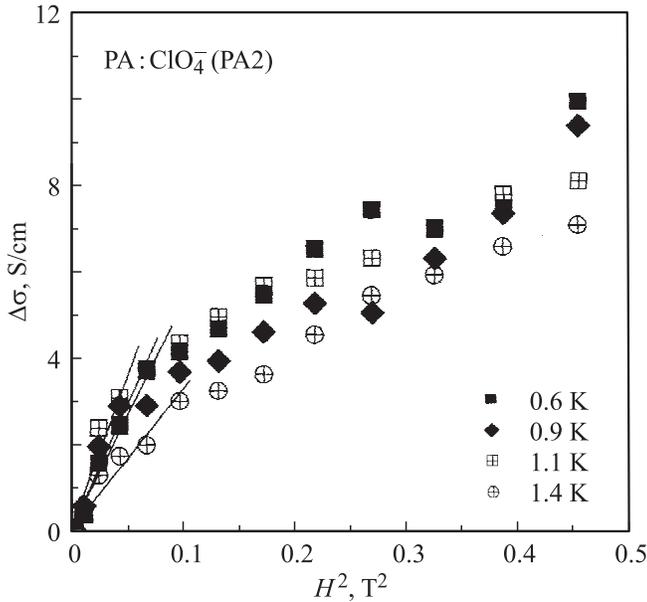


Рис. 11. Температурная зависимость нормированного удельного сопротивления  $\rho(T)/\rho_{300\text{ К}}$  образцов ПА, легированных  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  и иодом [79].

пленок в заданном направлении, отношение конечной и начальной длин образцов составляло  $l/l_0 \sim 3-4$ . Легирование образцов примесью  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{FeCl}_4^-$  проводилось из раствора до уровня насыщения проводимости ( $\sim 7-9$  wt.%) [90], легирование иодом проводилось из газовой фазы до достижения максимального значения проводимости ( $\sim 10$  wt.%). Проводимость на постоянном токе измерялась четырехзондовым методом с использованием прижимных Pt-контактов в температурном диапазоне 500 мК–300 К. МС измерялось при фиксированных температурах ниже 1.4 К с использованием  $^3\text{He}$ -криостата и сверхпроводящего магнита при направлении магнитного поля параллельно направлениям ориентации и тока через образец. Значения МП вычислялись при фиксированных температурах ниже 1.4 К в магнитных полях, не превышающих  $H = 1$  Т. Типичный размер образцов ПА между Pt-электродами составлял  $0.5\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 10\text{ }\mu\text{m}$ . Параметры образцов легированного ПА, использованных в экспериментах, представлены в табл. 2. Как видно из этих данных,  $\sigma_{300\text{ К}}$  для лучших образцов достигает значений  $(1.9-2.3) \cdot 10^4\text{ S/cm}$ , характерных для легированного ПА на металлической стороне ПМД. Типичные температурные зависимости  $\rho(T)/\rho_{300\text{ К}}$  образцов ПА, легированных  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  и иодом, показаны на рис. 11. Характерное отношение сопротивлений  $\rho_r = \rho_{0.6\text{ К}}/\rho_{300\text{ К}}$  для наиболее сильно легированных  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{FeCl}_4^-$  образцов составляло 1.4–1.5, что подтверждает их металлическое состояние. Минимум удельного сопротивления, являющийся характерной особенностью пленок ПА, сильно легированных  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{FeCl}_4^-$ , наблюдался при  $T^* \sim 200\text{ К}$ . Исследованные

**Таблица 2.** Характеристики образцов ПА, использованных в экспериментах по магнитотранспорту

№ п/п	Образец ПА	Вид легирования	$\sigma_{300\text{ K}}, \text{ S/cm}$	$\rho_{300\text{ K}}, 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	$\rho_{0.6\text{ K}}/\rho_{300\text{ K}}$	$\tau_{\phi} (0.6\text{ K}), 10^{-10} \text{ s}$
1	PA1	$\text{ClO}_4^-$	19000	5.26	1.42	1.2
2	PA2	$\text{ClO}_4^-$	13700	7.30	1.47	3.2
3	PA3	$\text{FeCl}_4^-$	23000	4.35	1.5	5.1
4	PA4	$\text{FeCl}_4^-$	10800	9.26	1.42	2.3
5	PA5	Иод	11600	8.62	2.45	1.4



**Рис. 12.** Зависимости продольной МП от  $H^2$  для образцов ПА, легированных  $\text{ClO}_4^-$  до металлического состояния при различных температурах [79].

образцы характеризовались отрицательным ТКС при температурах ниже 200 К — вплоть до 500 мК. Как видно из рис. 11, для всех образцов характерна слабая температурная зависимость  $\rho_r$  при  $T < 1$  К. Как следует из рис. 12, МП пленок ПА, легированных  $\text{ClO}_4^-$ , при  $T < 1$  К положительная и почти не зависит от температуры в слабых магнитных полях. Для пленок ПА, легированных различными допантами ( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  и иодом), наблюдалось аналогичное поведение продольного МС в слабых магнитных полях при  $T < 1$  К. Исследуемые образцы ПА являлись трехмерными, так как их толщина (несколько  $\mu\text{m}$ ) значительно превосходила длину диффузии  $L_{\phi} = (D\tau_{\phi})^{1/2}$ , а положительная МП, наблюдаемая в образцах легированного ПА при низких температурах, указывала на то, что транспорт в основном определялся влиянием эффектов СЛ при наличии слабого спин-орбитального взаимодействия. Время фазовой когерентности  $\tau_{\phi}(T)$  оценивалось из теории СЛ при анализе области, где  $\Delta\sigma(H) = \sigma(H) - \sigma(0) \sim H^2$  при  $H \rightarrow 0$  [49]. Согласно

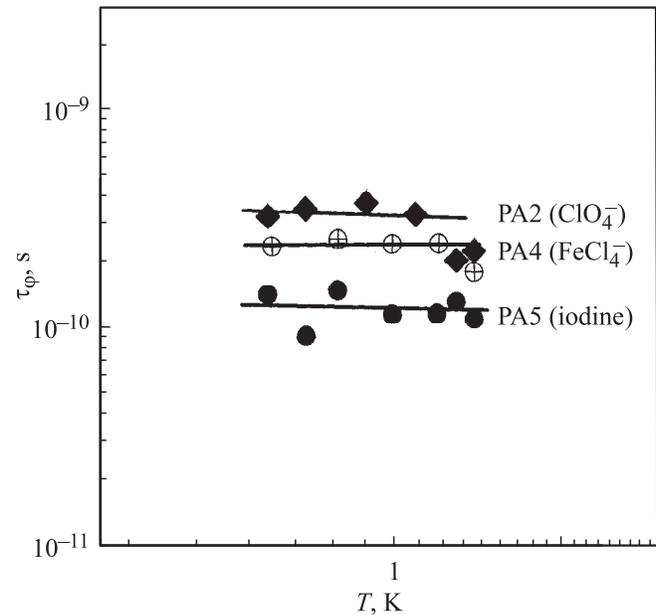
теории, в слабых магнитных полях МП в 3D-системе описывается выражением (при  $\tau_{\phi} \ll \tau_{so}$ )

$$\Delta\sigma(H) = \sigma(H) - \sigma(0) = (e^2/96\pi^2\hbar)(4DeH\tau_{\phi}/\hbar c)^{3/2}(eH/\hbar c)^{1/2}, \quad (23)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии.  $D$  оценивался из значений проводимости  $\sigma$  с помощью соотношения Эйнштейна:

$$\sigma = e^2N(\epsilon_F)D, \quad (24)$$

где  $N(\epsilon_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми. В случае ориентированных пленок ПА необходимо учитывать существенную анизотропию электронного коэффициента диффузии, так как значение  $D_{\parallel}$ , соответствующее направлению ориентации образца, значительно превышает значение  $D_{\perp}$ . Согласно теории [49], такая анизотропия не влияет на поперечное МС, когда магнитное поле направлено перпендикулярно направлению ориентации (т.е. в формуле (23) следует полагать  $D = D_{\parallel}$ ). В случае же продольного МС (когда магнитное поле параллельно направлению ориентации образца) подста-



**Рис. 13.** Температурная зависимость  $\tau_{\phi}$  для металлических образцов ПА, легированных  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  и иодом [79].

новка  $D = D_{\parallel}$  в формуле (23) сопровождается введением дополнительного множителя  $\alpha_0^{-1} = (D_{\perp}/D_{\parallel}) \ll 1$ . Известно, что анизотропия продольной и поперечной проводимости в ПА, легированном  $\text{ClO}_4^-$ , составляет величину порядка  $\sim 50$  [90], это значение и было использовано при расчетах. При оценке значения коэффициента диффузии  $D_{\parallel}$  соотносилось с проводимостью в направлении ориентации образца  $\sim 10^4$  S/cm. Таким образом, оценивая концентрацию электронов в образце как  $n \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , получаем из (24)  $D_{\parallel} \sim 4 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Значения  $\tau_{\varphi}(T)$ , вычисленные по формуле (23) из данных по МП в слабых магнитных полях для образцов ПА, легированных  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  и иодом, приведены в табл. 2 и построены на рис. 13, из которого следует, что зависимость  $\tau_{\varphi}(T)$  для сильно легированных образцов ПА насыщается при  $T < 1$  К. Возможные неточности при определении значений  $D$ , использованных в оценках, могут сдвигать графики по вертикали, однако в целом характер зависимостей должен оставаться неизменным. Насыщение  $\tau_{\varphi}(T)$ , наблюдаемое для всех образцов ПА, легированных различными допантами (в том числе и  $\text{FeCl}_4^-$ ), свидетельствует о несущественной роли спинового рассеяния по крайней мере в диапазоне рассматриваемых температур и магнитных полей.

6.2. Микроскопическая модель эффекта насыщения на основе двухуровневых систем. Объяснение эффекта насыщения  $\tau_{\varphi}(T)$  в пределах определенного температурного интервала основано на микроскопической модели, включающей ДУС, разработанной первоначально для кристаллических проводников [91,92]. Было сделано предположение, что ДУС формируются на основе дефектов с несколькими устойчивыми состояниями. Такие дефекты имеют в отличие от идеальной атомной структуры два (или более) симметричных состояния. В отсутствие дополнительного беспорядка имеем симметричное туннельное состояние, которое характеризуется туннельным матричным элементом определенного вида. (В сопряженных полимерах они могут, в частности, возникать благодаря  $sp^3$ -дефектам, соответствующим добавлению одного или более атомов водорода в С-связи). Беспорядок (включая электронный, мезоскопический беспорядок [91]) нарушает симметрию различных дефектных позиций таким образом, что разность энергий  $\Delta$  приобретает вид распределения значений внутри некоторой энергетической зоны  $E_0 \sim 10 \text{ meV}$  [91]. В результате получаем ДУС с расщеплением межуровневых энергий и характеристическим значением туннельного матричного элемента  $\Delta_0$ . В такой системе параметры барьера также должны иметь некоторый разброс значений, т.е. в принципе их нельзя рассматривать как фиксированные. Однако этот разброс параметров не должен оказывать влияния на общую картину. Гауссово распределение высоты барьера  $\lambda$  (подставляем в  $\Delta_0 = C \exp(-\lambda)$ ) вокруг некоторого значения  $\lambda_0$  приводит только к увеличению эффективного туннельного матричного элемента на множитель

$\exp(\lambda'^2/4)$  ( $\lambda'$  — переменная) по отношению к  $\lambda_0$ . Так как этот множитель не зависит от температуры, он количественно не влияет на картину, полученную в предположении о фиксированном значении матричного элемента  $\Delta_0$ . В результате получаем ДУС с определенным распределением межуровневых интервалов и некоторым характерным значением для туннельного матричного элемента  $\Delta_0$ . Беспорядок (в частности, электронный мезоскопический беспорядок), вызывающий формирование ДУС в проводящих полимерах, усиливается вследствие гетерогенности таких систем [93].

Обсудим неупругое рассеяние электронов на рассматриваемых дефектах. Сечение неупругого рассеяния электронов на ДУС описывается как [94]

$$\sigma_{CS\text{in}} = \sigma_{CS0}(\Delta_0/E)^2, \quad (25)$$

где  $E = (\Delta^2 + \Delta_0^2)^{1/2}$  — интервал между уровнями ДУС (полагаем, что  $E < T$ ). Сечение рассеяния  $\sigma_{CS0}$  для метастабильных конфигураций дефектов, разделенных интервалом порядка внутриатомного расстояния, предполагает атомные размеры  $\sim 10^{-15} \text{ cm}^2$ . Время неупругой релаксации определяется как результат суммирования по всем различным ДУС. Тогда, полагая, что  $\Delta_0$  фиксировано, получаем

$$(1/\tau_{\text{in}}) = \int_{\Delta_0}^T dE P \sigma_{CS0} v_F (\Delta_0/E)^2 = (N \Delta_0 \sigma_{CS0} v_F / E_0), \quad (26)$$

где  $P \sim N/E_0$  — плотность состояний ДУС,  $N$  — концентрация исходных туннельных состояний,  $v_F$  — скорость Ферми. Процесс неупругой релаксации обусловлен почти симметричными ДУС с  $E \cong \Delta_0$ . При  $\tau_{\text{in}} \Delta_0 \geq \hbar$  время сбоя фазы определяется независимыми актами неупругого рассеяния и  $\tau_{\varphi} = \tau_{\text{in}}$ . В пределе  $\tau_{\text{in}} \Delta_0 \leq \hbar$  изменение фазы между различными актами неупругого рассеяния мало и эффект сбоя фазы возникает вследствие фазовой диффузии, включающей в себя последовательные акты рассеяния электронов на ДУС. В этом случае

$$\tau_{\varphi} = \tau_{\text{in}} (\hbar / \tau_{\text{in}} \Delta_0)^2 = (\hbar^2 / \tau_{\text{in}} \Delta_0^2). \quad (27)$$

Эта модель объясняет эффект насыщения  $\tau_{\varphi}(T)$  в области температур  $T > \Delta_0$ . Кроме того, низкотемпературный предел, при котором наблюдается эффект насыщения, определяет верхнюю границу для значений  $\Delta_0$ . Учет влияния эффекта „переключения“ ДУС на квантовые состояния диффундирующих электронов (без учета их неупругого рассеяния) приводит к температурной зависимости  $\tau_{\varphi}(T)$  ввиду того, что частота переключения ДУС любого типа увеличивается с ростом температуры. Показано [95], что для ДУС, соответствующих рассматриваемой модели, температурная зависимость чисто упругого электронного транспорта описывается как

$$(1/\tau_{\varphi,\text{el}}) \sim (1/\tau_{\text{TLS,min}}) (\tau_{\text{TLS,min}} / \tau_{\text{in}})^{2/3}, \quad (28)$$

где  $\tau_{\text{in}}$  задается выражением (26), а  $\tau_{\text{TLS,min}} \propto T^{-1}$  — характерное время переключения для симметричной

ДУС с  $E \sim \Delta_0$ . Это выполняется для  $\tau_{\text{TLS},\text{min}} < \tau_{\text{in}}$  и в соответствующем диапазоне температур приводит к слабой, но заметной температурной зависимости. Что касается численных оценок, то, полагая  $N \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ,  $\Delta_0/E_0 \sim 10^{-3}$  и  $\sigma_{\text{CSO}} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , получаем  $\tau_\varphi \sim 10^{-10} \text{ s}$ , что согласуется со значениями, найденными из эксперимента. Отметим, что наименьшая температура, при которой наблюдается эффект насыщения  $\tau_\varphi(T)$  ( $T > 0.1 \text{ K}$ ), подразумевает, что верхним пределом для  $\Delta_0$  является  $\Delta_0 < 0.01 \text{ meV}$ .

Из проведенных исследований [96] следует, что для объяснения эффекта насыщения  $\tau_\varphi(T)$  вкладом ДУС требуется предположить аномально большие концентрации ДУС в образце. Этот вывод базировался на „стекольной“ модели ДУС, тогда как в нашем случае рассмотрена модель туннельного состояния [91,92]. Получение независимой информации относительно концентрации ДУС в проводниках (из акустических измерений или из исследований теплоемкости) является достаточно сложной задачей вследствие присутствия в таких системах электронного вклада. В полимерных материалах формирование многоуровневых дефектов с относительно большими туннельными матричными элементами является вполне вероятным как вследствие наличия „свободного пространства“, так и благодаря существенной роли легких атомов в атомной структуре таких систем.

Таким образом, в пределе низких температур эффект насыщения  $\tau_\varphi$  объясняется вкладом от ДУС специального вида. При более высоких температурах необходимо рассмотреть другие возможные механизмы сбоя фазы. Обозначив время сбоя фазы, определяемое этими не приводящими к насыщению механизмами,  $\tau_{\varphi,\text{NS}}$ , а время сбоя фазы, получаемое из формулы (26), —  $\tau_{\varphi,\text{S}}$ , получаем для эффективного времени сбоя фазы

$$(1/\tau_\varphi) = (1/\tau_{\varphi,\text{S}}) + (1/\tau_{\varphi,\text{NS}}). \quad (29)$$

Кроме ДУС специального типа, описанных выше и возникающих на основе упорядоченных областей малого радиуса, существуют также ДУС стандартного „стекольного“ типа, обусловленные аморфными свойствами полимеров, т.е. наличием в них мягких внутриатомных потенциалов [74]. Влияние таких мягких потенциалов на низкотемпературные транспортные свойства сильно легированных полимеров было рассмотрено ранее [67,68]. Существенные изменения в характере  $\rho(T)$ , наблюдаемые для ряда легированных полимерных систем при  $T \sim 1 \text{ K}$ , обусловлены увеличением плотности состояний, ожидаемым для низкоэнергетических возмущений в стеклах согласно модели мягких потенциалов [74]. В соответствии с этой моделью можно объяснить более сильную зависимость  $\rho(T)$ , наблюдаемую в полимерных образцах при  $T \geq 1 \text{ K}$  (рис. 11; см. также [77,88]), возрастающим влиянием эффектов СЛ (что согласуется с уменьшением  $\tau_{\varphi,\text{NS}}$ ) вследствие вклада от низкоэнергетических возмущений „стекольного“ типа.

Таким образом, обнаруженное насыщение температурной зависимости поправок к проводимости, связанных с эффектом СЛ, при  $T < 1 \text{ K}$  явилось первым подтверждением того, что эффект насыщения  $\tau_\varphi(T)$ , наблюдаемый ранее в металлических и полупроводниковых материалах, играет важную роль и в проводящих полимерах. Эффект насыщения объяснен с помощью модели, подразумевающей наличие ДУС особого типа, возникающих на основе изначально симметричных конфигураций, связанных с дефектами, где симметрия частично пропадает из-за присутствия беспорядка.

## 7. Транспорт в квазиодномерных металлических полимерах в сильных магнитных полях

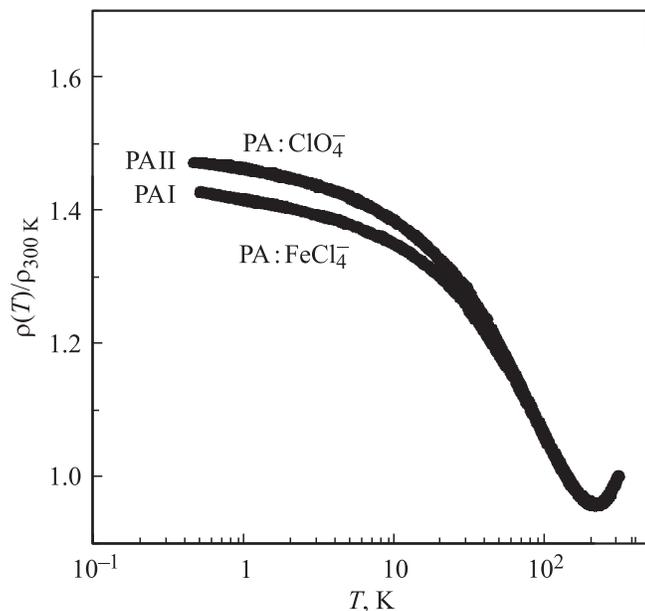
В этом разделе рассмотрены особенности транспорта в квазиодномерных легированных полимерах в сильных магнитных полях до 30 Т на примере пленок ПА, легированных  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{FeCl}_4^-$  [81,97,98]. Известно, что теория СЛ предсказывает для МС трехмерных систем зависимость вида  $|\Delta R| \propto H^{1/2}$  в пределе сильных магнитных полей ( $l_H^2 \ll D\tau_\varphi$ , где  $l_H$  — магнитная длина,  $\tau_\varphi$  — время релаксации фазы,  $D$  — коэффициент диффузии [18]). Такая зависимость  $l_H$  обусловлена статистикой самопересекающихся траекторий электронов в одномерных 3D-проводниках и может рассматриваться как доказательство 3D-характера электронного транспорта в системе. В то же время, для 2D-систем поправки к проводимости, связанные с влиянием эффекта СЛ, приводят к МС вида  $\Delta R \propto \ln H$  [18].

Зависимость МС вида  $|\Delta R| \propto H^{1/2}$  для 3D-проводников наблюдалась во многих экспериментальных работах, выполненных на различных проводящих материалах, таких как полупроводники, неупорядоченные металлы, гранулированные металлы и металлические стекла [18]. Такое же поведение наблюдалось и в проводящих полимерах — в умеренных магнитных полях [5,6]. В связи с этим неожиданными оказались результаты, полученные для пленок ПА, легированных иодом и  $\text{ClO}_4^-$  [99,100], в которых была обнаружена ярко выраженная линейная зависимость  $\Delta R \propto H$ . Линейная зависимость МС была также обнаружена в ПА, легированном  $\text{FeCl}_4^-$ , при приложении сильного гидростатического давления [77]. В упомянутых работах линейная зависимость МС в проводящих полимерах наблюдалась в магнитных полях, не превышающих 14–17 Т. Так как исследуемые материалы являются „грязными“ системами с малыми коэффициентами диффузии, области полей, соответствующие зависимостям МС — квадратичным в слабых полях и корневым в относительно сильных полях, были довольно размыты, тогда как переход к линейной зависимости МС ожидается в полях, превышающих 6–7 Т. В результате этого линейное МС наблюдалось в достаточно ограниченном диапазоне полей  $H$ . Первые результаты по исследованию МС и наблюдению линейной зависимости

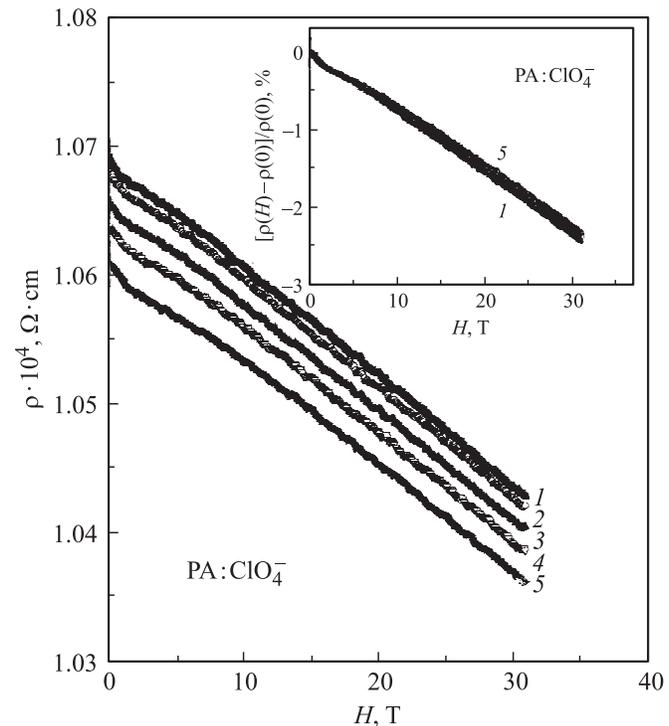
МС от поля в сильно легированном ПА в магнитных полях до 30 Т были получены в работе [98], однако анализ механизма транспорта, ответственного за такое поведение МС, не проводился.

7.1. Линейная зависимость магнитосопротивления от магнитного поля при низких температурах. Для проведения экспериментов в сильных магнитных полях были использованы образцы ПА, приготовленные по методике, аналогичной описанной ранее в разделе 6. На рис. 14 показаны типичные температурные зависимости нормированного удельного сопротивления  $\rho_n = \rho(T)/\rho_{300\text{К}}$  двух образцов ПА, легированных  $\text{FeCl}_4^-$  (РАI) и  $\text{ClO}_4^-$  (РАII) с проводимостью при 300 К  $\sim 11\,000$  и  $\sim 14\,000$  S/cm соответственно. Характерное для образцов ПА отношение  $\rho_r = \rho_{0,6\text{К}}/\rho_{300\text{К}}$  составляло 1.42–1.47, и минимум удельного сопротивления при  $T^* \sim 200$  К подтверждают их металлическую природу [90]. Отрицательный ТКС наблюдался для всех образцов в температурном интервале  $\sim 200$  К–500 мК. На рис. 15 показаны типичные зависимости удельного сопротивления и МС (вставка к рис. 15) от магнитного поля в полях до 30 Т для образца ПА, легированного  $\text{ClO}_4^-$  (РАII) при  $T < 1.4$  К. Аналогичные зависимости были получены и для образца ПА, легированного  $\text{FeCl}_4^-$ . Как видно из рис. 15, МС исследованных образцов при  $T < 1.4$  К отрицательно, близко к линейному в области  $H > 6$ –7 Т и слабо зависит от температуры.

Отметим, что проблема линейной зависимости МС от поля впервые возникла при обнаружении линейного поперечного МС в металлах. Согласно классической теории, в сильных магнитных полях  $\rho_{xx}$  должно насыщаться, однако в ряде экспериментов наблюдалась



**Рис. 14.** Температурные зависимости нормированного удельного сопротивления  $\rho_n = \rho(T)/\rho_{300\text{К}}$  двух образцов ПА, легированных  $\text{FeCl}_4^-$  (РАI) и  $\text{ClO}_4^-$  (РАII) [97].



**Рис. 15.** Зависимость удельного сопротивления от магнитного поля для образца ПА, легированного  $\text{ClO}_4^-$  (РАII), при различных температурах  $T = 0.61$  (1), 0.7 (2), 0.9 (3), 1.1 (4) и 1.4 К (5) [97]. На вставке — зависимость МС от магнитного поля для того же образца при тех же температурах.

линейная зависимость МС от  $H$ . В работе [101] было сделано предположение, что этот эффект обусловлен неоднородностями с размерами, большими, чем средняя длина свободного пробега  $l$ , которые приводят к искривлению токовых линий и перераспределению электрических полей. Однако, во-первых, этот эффект соответствует случаю классически сильных магнитных полей, когда ларморовский радиус меньше, чем  $l$ , что не выполняется в случае полимера. Во-вторых, для такого механизма должно наблюдаться большое положительное МС, что также не соответствует результатам экспериментов. Другим механизмом, приводящим к линейному МС, является прыжковая проводимость, при этом механизм обусловлен интерференцией туннельных траекторий, включая подбарьерное рассеяние [102]. Однако этот механизм выполняется только при наличии прыжковой проводимости типа Мотта или Эфроса–Шкловского, тогда как в случае полимеров имеем дело с проводимостью металлического типа. Линейное МС, не насыщающееся в сильных магнитных полях (до 30 Т), наблюдалось в аморфном  $\text{Fe}_x\text{V}_{1-x}$  [103], где в качестве возможного объяснения был предложен эффект антиферромагнитного упорядочения в системе, что подразумевает определяющую роль ферромагнитных атомов. Хотя эти соображения можно учесть для образцов  $\text{PA}:\text{FeCl}_4^-$ , они не применимы при рассмотрении свойств образцов

ПА:  $\text{ClO}_4^-$ , в которых также наблюдается линейное МС. Таким образом, для объяснения наблюдаемого поведения МС необходимо рассмотреть влияние эффектов СЛ, которые в большинстве случаев ответственны за механизм отрицательного МС в металлах.

7.2. Модель линейного магнитосопротивления на основе определяющей роли наноконтактов между нанофибриллами полимера. Необычную линейную зависимость МС от поля в принципе можно объяснить переходом от квадратичного закона МС  $|\Delta R| \propto H^2$ , характерного для слабых полей ( $l_H^2 \gg D\tau_\phi$ ), к закону  $|\Delta R| \propto H^{1/2}$  в пределе сильных полей. В области перехода существует точка перегиба, вблизи которой МС ведет себя линейным образом. Однако этот подход не может объяснить линейную зависимость МС в широком диапазоне магнитных полей. Описанные ранее теоретические модели основаны на рассмотрении статистики самопересекающихся траекторий в однородной 3D-системе. В связи с этим сделано предположение, что наблюдаемое линейное поведение МС является указанием на сильную неоднородность электронного транспорта, которая приводит к изменению в упомянутых выше статистиках. Согласно теории СЛ, магнитное поле подавляет вклад от самопересекающихся траекторий — петель, размеры которых превышают магнитную длину  $l_H = (c\hbar/eH)^{1/2}$ . В результате МС „прошупывает“ вклады от петель разного размера — от больших до малых. Тот факт, что наблюдаемое уменьшение сопротивления скорее  $\sim H$ , чем  $\sim H^{1/2}$ , указывает на систематическое подавление вклада от больших петель по сравнению с петлями меньшего размера. Такое поведение следует из теории поправок к сопротивлению, обусловленных эффектом СЛ в сильных магнитных полях [49]

$$\Delta R/R = \int_{l^2}^{l_H^2} ds f(s), \quad (30)$$

что связано с влиянием поправок, обусловленных эффектом СЛ, на статистики самопересекающихся траекторий. Здесь  $s$  — площадь петли, а функция  $f(s)$  задается как

$$f(s) = (v_F \hbar^{d-1} / D p_F^{d-1}) (l/s^{d/2}), \quad (31)$$

$p_F$  и  $D$ ,  $f$  зависят только от размерности, и в 3D-случае выражение приводит к корневому закону для МС. Из теории [49] известно, что анизотропия коэффициента диффузии (для ориентированных полимеров она велика) хотя и влияет на величину магнитного поля, служащую границей между пределами слабых ( $\Delta R \sim H^2$ ) и сильных ( $\Delta R \sim H^{1/2}$ ) полей, но не влияет на квадратичный характер зависимости МС. В этом случае подставляем в формулу (31)  $D = (D_\perp D_\parallel)^{1/2}$  или  $D = (D_\perp D_\parallel)^{1/4}$ , если  $H$  параллельно или перпендикулярно оси симметрии соответственно.

Линейная зависимость МС от  $H$  может быть получена, если  $f \sim s^{-2}$ , однако такое увеличение размерности не

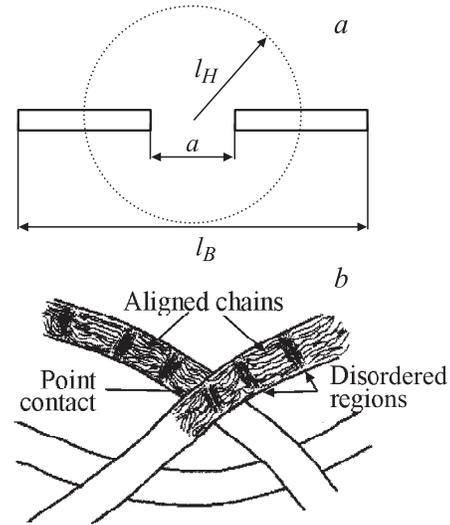


Рис. 16. а) Точечный контакт между ПА-фибриллами.  $a$  — расстояние между фибриллами,  $l_H$  — магнитная длина,  $l_B$  — размер характерного элемента объема образца [97]. б) Система фибрилл в ПА.

имеет смысла, поэтому остается одно возможное объяснение, которое связано с зависимостью  $p_F$  и  $D$  от  $s$ . Для однородной системы такой зависимости не существует, так как в ней любая область пространства пересекается множеством различных петель. Зависимость рассматриваемых параметров от площади петли можно ожидать только в том случае, если существует особый вклад в сопротивление от некоторых малых пространственных областей, определяющих природу петель. В этом случае петли с большей площадью способны простираться на расстояния, большие, чем те, на которых свойства исходного материала становятся отличными. Такими областями может быть система точечных контактов между металлическими островами материала, в которых простираются замкнутые петли. Рассматриваемые точечные контакты могут возникать между различными фибриллами полимера — ПА (см. ТЕМ-изображения фибрилл в [104–106]). Пример такого точечного контакта, характеризующегося расстоянием между фибриллами  $a$ , магнитной длиной  $l_H$  и размером элемента объема  $l_B$ , показан на рис. 16, а, б. Пространственная зависимость  $p_F$  и  $D$  вблизи точечных контактов может быть связана с двумя факторами. Можно ожидать, во-первых, увеличения разупорядоченности вблизи возникающих контактов вследствие поверхностных эффектов, а во-вторых, что материал в области контактов находится ближе к ПМД, чем „основной материал“, и, таким образом, увеличение расстояния до контакта  $r \sim s^{1/2}$  приводит к возрастанию энергии Ферми. Линейное поведение  $\Delta R$  в магнитном поле должно наблюдаться, если  $p_F D \sim r$ , что может выполняться, если энергия Ферми возрастает линейно с ростом  $r$  при постоянном  $l$ . Возрастание  $p_F D$  с ростом  $r$  в любом случае приводит к отклонению от закона  $\Delta R \sim H^{1/2}$  в

сторону более сильного закона, тогда как получающаяся в результате полевая зависимость МС слабо зависит от характера такого возрастания. Поведение МС, близкое к линейному, может быть реализовано для широкого ряда законов для  $p_F(r)$  и  $D(r)$ . В результате анализа  $\lg - \lg$  зависимостей  $R(H)$  установлено, что экспериментальные данные при  $H > 6$  Т описываются законом  $R \sim H^i$ , где  $0.75 < i < 1.25$ , что соответствует  $p_FD \propto r^j$ , где  $0.5 < j < 1.5$ .

Отметим, что невозможно объяснить отклонения от стандартной 3D-теории СЛ, основываясь только на идее диффузии сквозь сеть точечных контактов (т.е. без предположения об изменении параметров материала в окрестности контактов). Такая сетка должна была приводить к некоторому эффективному коэффициенту диффузии (меньшему, чем значения  $D$  в объемном материале), и следовало ожидать значительные изменения в МС при  $l_H \sim L$  ( $L$  — период сетки). Для простой сетки такого вида роста МС с изменением  $l_H$  теория не предсказывает. В пределе слабых полей ситуация зависит от того, возрастут ли  $p_F$  и  $l$  до величин, сравнимых с  $s \sim L_\phi^2$ . Тогда следует ожидать переход от линейного к квадратичному закону в полях, для которых  $l_H \sim (D\tau_\phi)^{1/2}$

$$\Delta R/R = -(\hbar^2/p_F l)^2 (a l D \tau_\phi / l_H^4). \quad (32)$$

В случае, когда  $p_F$  и  $l$  становятся независимыми от  $r$  при  $r = L < L_\phi$ , должен наблюдаться переход от линейного закона к закону  $H^{1/2}$ . Ситуация становится более сложной, когда размеры элементов „основного материала“ конечны и порядка  $l_B$ , что вполне возможно для реальных образцов. В этом случае МС в слабых полях, когда  $l_H > l_B$ , фактически зондирует „рабочую среду“, состоящую из сетки элементов основного материала, связанных точечными контактами. Далее можно ожидать переход от линейного МС к закону  $\Delta R \sim H^{1/2}$ , когда значение  $l_H$  становится больше, чем корреляционная длина сетки.

Таким образом, МС позволяет „зондировать“ пространственные корреляции полимерного материала. В частности, тот факт, что МС остается линейным вплоть до магнитных полей 30 Т, позволяет оценить верхний предел для размера контактов как  $l_H(30 \text{ Т}) \sim 4 \text{ нм}$ , что является разумной оценкой для контакта между двумя фибриллами ПА. Исследуемые ориентированные полимеры имеют ярко выраженную анизотропию ( $D_{\parallel}/D_{\perp} \sim 50-100$ ), поэтому точечные контакты формируются между боковыми поверхностями различных фибрилл в направлении, перпендикулярном оси симметрии. Существенная часть анизотропии обусловлена электронным транспортом через точечные контакты в перпендикулярном оси симметрии направлении. Так как в экспериментах магнитное поле было направлено параллельно оси симметрии полимера, МС, несомненно, зондирует электронный транспорт в перпендикулярном направлении. В этом случае роль характерных элементов объема образца играют полимерные

фибриллы. Тот факт, что линейная зависимость  $R(H)$  наблюдается до  $H \sim 7$  Т (где  $l_H \sim 8 \text{ нм}$ ), согласуется с этим предположением. Для оценки используем выражение (32). Подставив в него  $l \sim a$  и  $\hbar/p_F \geq 10^{-7} \text{ см}$ , получаем  $\Delta R/R > 10^{-2}$ , что согласуется с экспериментом.

Рассмотрим следствия, которые эта модель может иметь при объяснении различных аспектов транспорта в проводящих полимерах. Прежде всего, электронный транспорт, обусловленный „наноконтактами“, легко объясняет необычно малые значения коэффициента диффузии даже в полимерах с ярко выраженной металлической температурной зависимостью проводимости. Действительно,  $D$  можно представить как

$$D = (v_F l / 3) = (p_F l \hbar / \hbar 3 m). \quad (33)$$

Подставляя для  $D$  значение  $0.066 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ , найденное для легированного ПА [63], и полагая  $m = m_0 = 10^{-27} \text{ г}$ , получаем  $p_F l / \hbar \sim 0.2$ , что является очень малым значением для обеспечения эффективной металлической проводимости. Сосредоточение сопротивления в наноконтактах объясняет такие малые значения  $D$ , так как при относительной площади контакта  $\tilde{S}$  получаем значение эффективного коэффициента диффузии  $D = D_j \tilde{S}^{-1}$ , где  $D_j$  — это реальное значение коэффициента диффузии вблизи контакта. Другим следствием применения предложенной модели является пространственная неоднородность параметра  $p_F l$  в области контакта, отсюда следует, что контактная область находится ближе к ПМД, чем остальной полимер. Контакты формируются различными фибриллами и определяются поверхностями фибрилл, при этом их приповерхностная область является „менее металлической“ по сравнению с объемом фибрилл. Такой неоднородный характер транспорта объясняет тот факт, что в отличие от традиционных полупроводников ПМД в проводящих полимерах не демонстрирует выраженного критического поведения в зависимости от концентрации допанта или приложенного магнитного поля. Даже сильно легированные полимеры, как правило, демонстрируют отрицательный ТКС (как у диэлектриков), но при наличии конечных значений проводимости при  $T \rightarrow 0$ . В рассматриваемой модели изменения параметров материала влияют на наиболее слабые контакты (находящиеся ближе к ПМД) и довольно слабо — на более прочные контакты в полимере. Можно ожидать, что границы контактных областей не являются фиксированными и неподвижными, а следуют пространственным изменениям параметра  $p_F l$ , вследствие чего границы отделяют „металлические“ области полимера от „неметаллических“. Это обусловлено пространственным изменением края подвижности, когда можно ожидать значительное влияние температуры на транспорт, контролируемый наноконтактами, так как термическая активация носителей с уровня Ферми на край подвижности приводит к росту проводимости. При плавном изменении края подвижности такой рост должен приводить к зависящей степенным образом от тем-

пературы добавке к проводимости контакта при  $T \rightarrow 0$ , что согласуется с экспериментом [81,97,98].

## 8. Заключение

Приведены результаты экспериментальных исследований особенностей транспорта носителей заряда в сильно легированных полимерах, для которых характерна низкая степень структурной разупорядоченности, что позволило легировать их до металлического состояния. Показано, что температурные зависимости проводимости и МС при  $T > 1$  К в сильно легированных полимерах на металлической стороне ПМД определяются эффектами ЭЭВ и СЛ. При  $T < 1$  К аномалии  $\sigma(T)$  в таких системах обусловлены рассеянием электронов на низкоэнергетических структурных возбуждениях стеклового типа. Обнаруженное насыщение  $\sigma(T)$  в сильно легированных полимерах при низких температурах обусловлено эффектом насыщения  $\tau_\varphi(T)$ . Линейная полевая зависимость отрицательного МС в таких системах в сильных магнитных полях при низких температурах определяется влиянием наноконтактов между фибриллами и указывает на то, что система точечных контактов между полимерными фибриллами контролирует транспорт носителей заряда в таких системах. В связи с этим вопрос о механизме транспорта в самих легированных нанофибриллах ПА и нанопроводах на основе других сопряженных полимеров становится важным и актуальным для понимания механизма транспорта носителей заряда в таких системах на наноуровне. Эти вопросы были подробно рассмотрены в обзорах [105,106]. Исследованные полимеры широко применяются в приборах органической электроники в качестве инжектирующих и аккумулирующих слоев в органических светодиодах и солнечных элементах [107,108].

Автор благодарен В.И. Козубу за плодотворное сотрудничество.

## Список литературы

- [1] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 578 (1977).
- [2] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gua, A.G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098 (1977).
- [3] Handbook of conducting polymers / Eds T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. Marcel Dekker, N.Y. (1997). 120 p.
- [4] S. Roth, H. Bleier. *Adv. Phys.* **36**, 385 (1987).
- [5] Reghu Menon, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger. In: Handbook of conducting polymers / Eds T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds. Marcel Dekker, N.Y. (1997). P. 27.
- [6] R.S. Kohlman, J. Joo, A.J. Epstein. In: Physical properties of polymers handbook / Ed. J. Mark. American Institute of Physics Press, Woodbury, CT (1996). Ch. 34. P. 453.
- [7] A.B. Kaiser. *Phys. Rev. B* **40**, 2806 (1989).
- [8] H.S. Nalwa. *Phys. Rev. B* **39**, 5964 (1989).
- [9] N. Basescu, Z.X. Liu, D. Moses, A.J. Heeger, H. Naarmann, N. Theophilou. *Nature* **327**, 403 (1987).
- [10] D. Moses, A. Denenstien, A. Pron, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid. *Solid State Commun.* **36**, 219 (1980).
- [11] T. Ohnishi, T. Noguchi, T. Nakano, M. Hirooka, I. Murase. *Synth. Met.* **41–43**, 309 (1991).
- [12] F.E. Karaz, J.D. Capistran, D.R. Gagnon, R.W. Lenz. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **118**, 327 (1985).
- [13] T. Hagiwara, M. Hirasaka, K. Sato, M. Yamaura. *Synth. Met.* **36**, 241 (1990).
- [14] Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **48**, 91 (1992).
- [15] Reghu Menon, Y. Cao, D. Moses, A.J. Heeger. *Phys. Rev. B* **47**, 1758 (1993).
- [16] R.D. McCullough, R.D. Lowe. *J. Org. Chem.* **70**, 904 (1993).
- [17] N.F. Mott. *Metal-insulator transition*. Taylor Francis, London (1990). 258 p.
- [18] P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 287 (1985).
- [19] S. Kivelson, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **22**, 371 (1989).
- [20] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello, T.V. Ramakrishnan. *Phys. Rev. Lett.* **42**, 673 (1979).
- [21] A.J. Heeger, P. Smith. In: *Conjugated polymers* / Eds J. Bredas, R. Silbey. Kluwer, Dordrecht (1991). P. 141.
- [22] Y.W. Park, C. Park, Y.S. Lee, C.O. Yoon, H. Shirakawa, Y. Suezaki, K. Akagi. *Solid State Commun.* **65**, 147 (1988).
- [23] S. Masubuchi, S. Kazama, K. Mizoguchi, F. Shimizu, K. Kume, R. Matsushita, T. Matsuyama. *Synth. Met.* **55–57**, 4866 (1993).
- [24] Reghu Menon, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger, Y. Cao. *Phys. Rev. B* **48**, 17685 (1993).
- [25] J.C. Clark, G.G. Ihas, A.J. Rafanello, M.W. Meisel, Reghu Menon, C.O. Yoon, Y. Cao, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **69**, 215 (1995).
- [26] K. Sato, M. Yamaura, T. Hagiwara, K. Murata, M. Tokumoto. *Synth. Met.* **40**, 35 (1991).
- [27] Reghu Menon, C.O. Yoon, D. Moses, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **64**, 53 (1994).
- [28] J.M. Madsen, B.R. Johnson, X.L. Hua, R.B. Hallock, M.A. Masse, F.E. Karasz. *Phys. Rev. B* **40**, 11751 (1989).
- [29] M. Ahlskog, Reghu Menon, A.J. Heeger, T. Noguchi, T. Ohnishi. *Phys. Rev. B* **53**, 15529 (1996).
- [30] N. Coustel, P. Bernier, J.E. Fisher. *Phys. Rev. B* **43**, 3147 (1991).
- [31] A.N. Aleshin, N.B. Mironkov, A.V. Suvorov, J.A. Conklin, T.M. Su, R.B. Kaner. *Phys. Rev. B* **54**, 11638 (1996).
- [32] T. Fukuhara, S. Masubuchi, S. Kazama. *Synth. Met.* **92**, 229 (1998).
- [33] G. Heywang, F. Jonas. *Adv. Mater.* **4**, 116 (1992).
- [34] M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas. *J. Electroanal. Chem.* **369**, 87 (1994).
- [35] A. Aleshin, R. Kiebooms, Reghu Menon, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **90**, 61 (1997).
- [36] A. Aleshin, R. Kiebooms, Reghu Menon, F. Wudl, A.J. Heeger. *Phys. Rev. B* **56**, 3659 (1997).
- [37] R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchison, F. Wudl. *J. Phys. Chem. B* **101**, 11037 (1997).
- [38] A.N. Aleshin, R. Kiebooms, H. Yu, M. Levin, I. Shlimak. *Synth. Met.* **94**, 157 (1998).
- [39] R. Kiebooms, A. Aleshin, K. Hutchison, F. Wudl, A. Heeger. *Synth. Met.* **101**, 436 (1999).
- [40] A.N. Aleshin, R. Kiebooms, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **101**, 369 (1999).
- [41] Yunhee Chang, Kwanghee Lee, A. Aleshin, A.J. Heeger. *Synth. Met.* **105**, 203 (1999).

- [42] P. Dai, Y. Zhang, M.P. Sarachik. *Phys. Rev. B* **45**, 3984 (1992).
- [43] P. Dai, Y. Zhang, M.P. Sarachik. *Phys. Rev. B* **46**, 6724 (1992).
- [44] S. Bogdanovich, P. Dai, M.P. Sarachik, V. Dobrosavljevic. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2543 (1995).
- [45] A.N. Aleshin, M. Ahlskog, Reghu Menon. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, 3601 (1997).
- [46] А.Н. Алешин, Н.Б. Миронков, А.В. Суворов. *ФТТ* **38**, 133 (1996).
- [47] А.Н. Алешин, Н.Б. Миронков, А.В. Суворов. *ФТТ* **37**, 1752 (1995).
- [48] Kwanghee Lee, E.K. Miller, A.N. Aleshin, Reghu Menon, A.J. Heeger, Jong Hyeon Kim, Chul Oh Yoon, Hosull Lee. *Adv. Mater.* **10**, 456 (1998).
- [49] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов, А.И. Ларкин, Д.Е. Хмельницкий. *ЖЭТФ* **81**, 768 (1981).
- [50] B.L. Altshuler, A.G. Aronov, P.A. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1288 (1980).
- [51] S. Hikami, A.I. Larkin, Y. Nagaoka. *Progr. Theor. Phys.* **63**, 707 (1980).
- [52] G. Bergmann. *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1046 (1982).
- [53] А.Н. Алешин, Н.Б. Миронков, Р.Б. Канер. *ФТТ* **38**, 3180 (1996).
- [54] A.N. Aleshin, N.B. Mironkov, R.B. Kaner. *Synth. Met.* **84**, 769 (1997).
- [55] Y.P. Feng, D.S. Robey, Y.O. Wang, R.F. Giedd, M.G. Moss. *Mat. Lett.* **17**, 167 (1993).
- [56] J.L. Zhu, Z.M. Lin, Z.W. Yu, Y.P. Guo, Z.T. Ma, R.Z. Beng. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* **91**, 469 (1994).
- [57] J.F. Ziegler, J.P. Biersack, V. Littmark. *The stopping and range of ions in solids*. Pergamon, Oxford, (1985). 202 p.
- [58] E. Abrahams, P.W. Anderson, P.A. Lee, T.V. Ramakrishnan. *Phys. Rev. B* **24**, 6783 (1981).
- [59] Б.Л. Альтшулер, А.Г. Аронов. *Письма в ЖЭТФ* **33**, 515 (1981).
- [60] C.O. Yoon, Reghu Menon, D. Moses, A.J. Heeger. *Phys. Rev. B* **49**, 10 851 (1994).
- [61] M. Ahlskog, Reghu Menon. *J. Phys.: Cond. Matter* **10**, 7171 (1998).
- [62] C.M. Gould, D.M. Bates, H.M. Bozler, A.J. Heeger, M.A. Druy, A.G. MacDiarmid. *Phys. Rev. B* **23**, 6820 (1981).
- [63] G. Thummes, F. Korner, J. Kotsler. *Solid State Commun.* **67**, 215 (1988).
- [64] T. Ishiguro, H. Kaneko, Y. Nogami, H. Nishiiyama, J. Tsukamoto, A. Takahashi, M. Yamaura, J. Sato. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 660 (1992).
- [65] H. Kaneko, T. Ishiguro, J. Tsukamoto, A. Takahashi. *Solid State Commun.* **90**, 83 (1994).
- [66] J.C. Clark, G.G. Ihas, Reghu Menon, C.O. Yoon, A.J. Heeger, Y. Cao. *J. Low Temp. Phys.* **101**, 605 (1995).
- [67] V.I. Kozub, A.N. Aleshin. *Phys. Rev. B* **59**, 11 322 (1999).
- [68] A.N. Aleshin, V.I. Kozub. *Phys. Status Solidi B* **218**, 267 (2000).
- [69] W.Y. Ching, G.-L. Zhao, Y. He. *Phys. Rev. B* **42**, 10 878 (1990).
- [70] G.-L. Zhao, Y. He, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **42**, 10 887 (1990).
- [71] Ю.К. Годовский. *Теплофизика полимеров. Химия*, М. (1982). 280 с.
- [72] W.A. Phillips. *J. Low Temp. Phys.* **7**, 351 (1972).
- [73] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma. *Phil. Mag.* **25**, 1 (1972).
- [74] Yu.M. Galperin, V.G. Karpov, V.I. Kozub. *Adv. Phys.* **38**, 669 (1989).
- [75] V.G. Karpov, M.I. Klinger, F.N. Ignat'ev. *Solid State Commun.* **44**, 333 (1982).
- [76] V.I. Kozub, A.M. Rudin, H.R. Schober. *Phys. Rev. B*, **50**, 6032 (1994).
- [77] A.N. Aleshin, T.J. Kim, D.-S. Suh, Y.W. Park, H. Kang, W. Kang. *Phys. Rev. B* **63**, 235 209 (2001).
- [78] A.N. Aleshin, D.-S. Suh, Y.W. Park. *Physica B: Cond. Matter* **305**, 197 (2001).
- [79] A.N. Aleshin, V.I. Kozub, D.-S. Suh, Y.W. Park. *Phys. Rev. B* **64**, 224 208 (2001).
- [80] A.N. Aleshin, V.I. Kozub, D.-S. Suh, Y.W. Park. *Synth. Met.* **135–136**, 303 (2003).
- [81] D.-S. Suh, T.J. Kim, A.N. Aleshin, Y.W. Park, G. Piao, K. Akagi, H. Shirakawa, J.S. Brooks. *J. Chem. Phys.* **114**, 7222 (2001).
- [82] P. Mohanty, E.M.Q. Jariwala, R.A. Webb. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3366 (1997).
- [83] D.S. Golubev, A.D. Zaikin. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1074 (1998).
- [84] B.L. Altshuler, M.E. Gershenson, I.L. Aleiner. *Physica E* **3**, 58 (1998).
- [85] Y. Imry, H. Fukuyama, P. Schwab. *Europhys. Lett.* **47**, 608 (1999).
- [86] A. Zawadowskii, Jan von Delft, D.C. Ralph. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2632 (1999).
- [87] I.L. Aleiner, B.L. Altshuler, Y.M. Galperin, T.A. Shutenko. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2629 (2001).
- [88] T. Masui, T. Ishiguro, J. Tsukamoto. *Phys. Rev. B* **58**, 4352 (1998).
- [89] K. Akagi, M. Suezaki, H. Shirakawa, H. Kyotani, M. Shimomura, Y. Tanabe. *Synth. Met.* **27–29**, D1 (1989).
- [90] Y.W. Park, E.S. Choi, D.S. Suh. *Synth. Met.* **96**, 81 (1998).
- [91] V.I. Kozub, A.M. Rudin. *Phys. Rev. B* **55**, 259 (1997).
- [92] W.A. Phillips. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2632 (1988).
- [93] A.B. Kaiser. *Rep. Progr. Phys.* **64**, 1 (2001).
- [94] J.L. Black. In: *Glassy metals / Eds H.J. Gunterodt, H. Beck*. Springer, Berlin (1981). P. 86.
- [95] V.V. Afonin, Y.M. Galperin, V.L. Gurevich, V.I. Kozub. *Phys. Rev. B* **69**, 073 102 (2004).
- [96] I.L. Aleiner, B.L. Altshuler, Y.M. Galperin. *Cond-mat/0010228*.
- [97] V.I. Kozub, A.N. Aleshin, D.-S. Suh, Y.W. Park. *Phys. Rev. B* **65**, 224 204 (2002).
- [98] D.-S. Suh, J.G. Park, J.S. Kim, D.C. Kim, T.J. Kim, A.N. Aleshin, Y.W. Park. *Phys. Rev. B* **65**, 165 210 (2002).
- [99] Y. Nogami, H. Kaneko, H. Ito, T. Ishiguro, T. Sasaki, N. Toyota, A. Takahashi, J. Tsukamoto. *Phys. Rev. B* **43**, 11 829 (1991).
- [100] E.S. Choi, G.T. Kim, D.S. Suh, D.S. Kim, J.G. Park, Y.W. Park. *Synth. Met.* **100**, 3 (1999).
- [101] C. Herring. *J. Appl. Phys.* **31**, 1939 (1960).
- [102] B.I. Shklovskii, B.Z. Spivak. In: *Hopping transport in solids / Eds M. Pollak, B. Shklovskii*. Elsevier, Amsterdam (1991). P. 271.
- [103] C.J. Beers, H.W. Myron, C.J. Schinkel, I. Vincze. *Solid State Commun.* **41**, 631 (1982).
- [104] Th. Schimmel, D. Glaser, M. Schwoerer, N. Naarmann. *Synth. Met.* **41–43**, 19 (1991).
- [105] A.N. Aleshin. *Adv. Mater.* **18**, 17 (2006).
- [106] А.Н. Алешин. *ФТТ* **49**, 1921 (2007).
- [107] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Frietag, H. Pielartzik, J. Reynolds. *Adv. Mater.* **12**, 481 (2000).
- [108] A.N. Aleshin. In: *Future trends in microelectronics: the nano, the ultra, the giga, and the bio / Eds S. Luryi, J. Xu, A. Zaslowski*. Wiley, N.Y. (2004). P. 253.